

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Д.С. Никитин, И.И. Шаненков, А.П. Леонов

СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКЕ И ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2022

УДК 621.3.002.3(075.8)

ББК 31.2-3я73

Н62

Никитин Д.С.

Н62 Современные материалы и технологии в электроэнергетике и электротехнике : учебное пособие / Д.С. Никитин, И.И. Шаненков, А.П. Леонов ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 141 с.

ISBN 978-5-4387-1091-2

Развитие электроэнергетики и электротехники требуют поиска, изучения и применения новых электротехнических материалов. Важную роль в разработке новых материалов играет применение новых методов исследования структуры и состава. Настоящее пособие представляет собой обзор основных направлений современного, в особенности электротехнического, материаловедения. Рассматривается спектр вопросов, посвященных методам исследования структуры и состава материалов, перспективным керамическим и наноструктурированным материалам, современным проводникам и диэлектрикам.

Предназначено для студентов, научных работников и специалистов в области электроэнергетики, электротехники и материаловедения.

УДК 621.3.002.3(075.8)

ББК 31.2-3я73

Рецензенты

Кандидат технических наук
начальник лаборатории технологической подготовки производства
АО «НПЦ «Полюс»»

С.А. Акарачкин

Кандидат технических наук
младший научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных
технологий термической переработки биомассы (Х-БИО)

Тюменского государственного университета

К.О. Пономарев

ISBN 978-5-4387-1091-2

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2022

© Никитин Д.С., Шаненков И.И.,
Леонов А.П., 2022

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	5
1.1. Основные особенности материалов и методов их исследования	5
1.2. Современные методы исследования материалов	14
2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И НАНОМАТЕРИАЛЫ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКЕ И ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ	48
2.1. Керамические материалы и их место в современном материаловедении	49
2.2. Применение керамических материалов в электротехнике	60
2.3. Наноматериалы и их применение в электротехнике.....	83
3. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ И ЭНЕРГЕТИКЕ	89
3.1. Медь и алюминий как основные проводниковые материалы, их свойства....	89
3.2. Современные сплавы на основе алюминия.....	94
3.3. Проводниковые материалы для кабельных изделий повышенной нагревостойкости	97
3.4. Конструкции и свойства токопроводящих жил для проводов повышенной нагревостойкости	100
4. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКЕ И ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ	108
4.1. Исследование состава перспективных электротехнических материалов с помощью метода рентгеновской дифрактометрии.....	108
4.2. Исследование структуры перспективных электротехнических материалов с помощью метода сканирующей электронной микроскопии...	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	140

ВВЕДЕНИЕ

Новые материалы оказывают огромное влияние на современный мир. Их развитие открывает новые горизонты для техники и технологий, постепенно удовлетворяя ожидания общества. Поэтому улучшение свойств материалов стало одной из самых масштабных и актуальных задач для исследователей во всем мире. Сегодня новые материалы с улучшенными свойствами разрабатываются на основе глубокого междисциплинарного подхода и достижений физики, химии, материаловедения и инженерии. Важную роль в разработке новых материалов играет и использование новых методов исследования структуры и состава, поскольку именно эти особенности определяют свойства конечного изделия и область его применения.

Электроэнергетика и электротехника не являются исключением и так же требуют исследования и внедрения новых электротехнических материалов. Традиционные электротехнические материалы хотя и зарекомендовали себя на протяжении долгого периода использования, однако предъявляемые промышленностью и новыми концепциями, внедряемыми сегодня в электроэнергетику (Smart grid, распределенная, малая и возобновляемая энергетика и т. д.), требования дают толчок к поиску проводящих, полупроводниковых и диэлектрических материалов нового поколения. Сегодня специалисту в области электротехники и электроэнергетики необходимо обладать базовыми компетенциями в части современных методов исследования материалов и представлять себе возможности современного материаловедения и физики твердого тела, которые могут быть полезными для создания новых электротехнических устройств и изделий. Это свидетельствует и о необходимости разработки новых курсов и пособий для освещения обширной и быстроразвивающейся области разработки электротехнических материалов и их применения в соответствии с современными требованиями.

Пособие представляет собой введение в основные направления как в целом в современном материаловедении, так и в особенности в части электротехнических материалов. В нем рассматривается спектр вопросов, посвященных методам исследования структуры, состава и свойств материалов, перспективным керамическим и наноструктурированным материалам, современным проводникам и диэлектрикам. Важной особенностью является рассмотрение примеров использования современных методов для исследования состава и структуры.

Пособие может быть полезно не только для студентов-электротехников, но и для представителей других областей технических наук и материаловедения.

1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В самом общем смысле термин «исследование материалов» означает принципы, методы и операции, позволяющие различать качественно и/или определять количественно характеристики материалов. Поскольку материалы включают в себя все природные и синтетические вещества и представляют собой физическую материю, ясно, что методы исследования их характеристик имеют широкое применение и оказывают существенное влияние на науку, технику, экономику и общество. В данной главе представлен обзор основных особенностей материалов, отталкиваясь от которых производят классификацию методов, используемых для изучения различных характеристик.

1.1. Основные особенности материалов и методов их исследования

Измерения материалов направлены на количественную оценку их свойств. Зачастую это подразумевает под собой анализ, моделирование и симуляцию, а также качественные исследования посредством различных испытаний (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Схема исследования материала

Любое измерение начинается с определения измеряемой величины, и оно всегда предполагает ее сравнение с уже известной величиной того же рода. Поскольку общая метрологическая система основана на четко структурированной международной системе единиц (СИ), то существу-

ет широкий спектр материальных (физических) величин. Это обусловлено внутренней химической и физической природой веществ, а также различными особенностями материалов, включая состав, структуру, размер, способ синтеза, области применений. Некоторые из этих характеристик могут быть представлены в метрологическом смысле в виде чисел, например плотность или теплопроводность; некоторые являются булевыми, например возможность повторного использования; некоторые из них, такие как устойчивость к коррозии, выражаются в виде оценки (например, плохая, удовлетворительная, хорошая), а некоторые фиксируются только с помощью текста и изображений. Для классификации методов исследования ниже кратко рассматриваются основные особенности материалов.

Классификация материалов

Материалы бывают природного происхождения или синтетически обработанные и изготовленные. По своей химической природе они традиционно подразделяются на неорганические и органические материалы. Их физическая структура может быть кристаллической или аморфной. Композиты представляют собой комбинации материалов, собранных вместе для получения свойств, превосходящих свойства их отдельных компонентов. Композиты классифицируются в зависимости от характера их матрицы: металлические, керамические или полимерные, часто обозначаемые как ММК, КМК и ПМК соответственно. На рис. 1.2 на характерных примерах показан спектр материалов, разделенный по категориям.



Рис. 1.2. Классификация материалов

С точки зрения материаловедения основные характеристики твердого материала классифицируются следующим образом:

- *Атомная природа материалов.* Атомные элементы периодической таблицы, формирующие химический состав материала.

- *Атомные связи материалов.* Тип когезионных электронных взаимодействий между атомами (или молекулами) в материале, эмпирически подразделяемый на следующие основные классы:

- *ионные связи* формируются между химическими элементами с очень разной электроотрицательностью (склонностью к присоединению электронов), что приводит к переносу электронов и образованию анионов и катионов. Связывание происходит за счет электростатических сил между ионами;

- *ковалентные связи* образуются между элементами, которые имеют одинаковую электроотрицательность, электроны локализуются и распределяются поровну между атомами, что приводит к пространственно направленным угловым связям;

- *металлические связи* возникают между элементами с низкой электроотрицательностью таким образом, что электроны слабо притягиваются к ионным ядрам. Металл представляет собой совокупность положительно заряженных ионов, погруженных в «электронный газ»;

- *связи Ван-дер-Ваальса* возникают из-за различной полярности между соседними атомами или молекулами, что обуславливает появление слабых (вторичных) электростатических дипольных сил связи.

- *Пространственная структура молекул материалов.* Аморфное или кристаллическое расположение атомов (или молекул) в кристаллических структурах характеризуется элементарными ячейками, которые являются фундаментальными строительными блоками или модулями, многократно повторяющимися в пространстве внутри кристалла.

- *Зёрненное строение.* Кристаллиты, состоящие из повторяющихся в пространстве одинаковых элементарных ячеек, разделенных межзёрненными границами.

- *Фазовый состав.* Однородные по химическому составу и однородной кристаллической структуре агрегаты вещества: зерна, состоящие из одних и тех же элементарных ячеек, представляют собой одну и ту же фазу.

- *Дефекты кристаллической решетки.* Отклонения от идеальной кристаллической структуры:

- точечные дефекты или отсутствующие атомы: вакансии;

- линейные дефекты или ряды недостающих атомов: дислокации;
- поверхностные дефекты: границы зерен;
- объемные дефекты: полости.

- *Микроструктура.* Совокупность зерен, фаз, дефектов решетки и границ зерен на микроскопическом уровне.

Наряду с характеристиками объемного материала необходимо также учитывать поверхностные и межфазные явления.

Считается, что на сегодняшний день существует от 40 000 до 80 000 материалов, которые используются или могут быть использованы в современных технологиях. На рис. 1.3 перечислены основные группы материалов вместе с примерами их деления на классы, конкретные виды, характеристики и примеры методов исследования этих характеристик.

Субъект	Группы	Классы	Виды	Характеристики
Материалы	Природные	Стали	CuBeCo	Состав: Химический анализ Плотность: Измерения Размер зёрен: Мат. моделирование Износостойкость: Тестирование Надёжность: Симуляция
	Керамика	Чугун	CuCd	
	Полимеры	Al сплавы	CuCr	
	Металлы	Cu сплавы	CuPb	
	Полупроводники	Ni сплавы	Бронза	
	Композиты	Ti сплавы	CuTe	
	Биоматериалы	Zn сплавы	CuZr	

Рис. 1.3. Виды материалов с примерами характеристик и методов исследования

С технологической точки зрения материалы, классифицированные на рис. 1.3 как группы, имеют разные характеристики, важные для инженерных приложений:

- *Металлические материалы, сплавы.* В металлах зерна, как элементарные строительные блоки, удерживаются вместе «электронным газом». Свободные валентные электроны «электронного газа» обуславливают высокую электро- и теплопроводность и оптический блеск металлов. Металлическая связь, рассматриваемая как взаимодействие между суммой всех ядер атомов и «электронным газом», не подвергается серьезному воздействию при смещении атомов. Это приводит к хорошей пластичности и формруемости металлов. Металлы и металлические сплавы составляют важнейшую группу так называемых конструкционных материалов, особенностью которых для технических приложений являются их механические свойства, например прочность и жесткость.

- *Полупроводники.* Полупроводники занимают промежуточное положение между металлами и неорганическими неметаллическими материалами. Среди важнейших представителей выделяются такие химические элементы, как кремний и германий, обладающие ковалентной связью и структурой алмаза, а также близкие по строению соединения III–V группы, такие как арсенид галлия (GaAs). Показывая себя как диэлектрики при абсолютном нуле, полупроводники могут стать проводящими за счет подвода тепловой энергии или атомного легирования, что приводит к возникновению свободных электронов, способствующих высокой электрической проводимости. Полупроводники являются важными функциональными материалами для электронных компонентов и приложений.

- *Неорганические неметаллические материалы, керамика.* Атомы в этих материалах удерживаются вместе за счет ковалентных и ионных связей. Поскольку энергия ковалентных и ионных связей намного выше, чем у металлических, неорганические неметаллические материалы, такие как керамика, обладают высокой твердостью и высокими температурами плавления. Эти материалы в основном хрупкие и непластичные: смещение атомов (в отличие от металлических связей) может приводить к локальному разрыву ковалентных связей или трансформации анион-катионных взаимодействий (притяжение) в анион-анионное или катион-катионное отталкивание. Из-за отсутствия свободных валентных электронов неорганические неметаллические материалы – плохие проводники электричества и тепла, что обуславливает их применение в качестве изоляторов.

- *Органические материалы, полимеры, компаунды.* Органические материалы, технологически наиболее важными представителями которых являются полимеры, состоят из макромолекул, содержащих углерод, ковалентно связанный сам с собой и с элементами с низким атомным номером (например, H, N, O, S). Механически сформированную смесь из полимеров называют компаундом. В термопластических материалах молекулярные цепи имеют длинную линейную структуру и удерживаются вместе посредством (слабых) межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) связей, что приводит к низким температурам плавления. В термоусадочных материалах цепи связаны в сетчатую структуру и не плавятся. Аморфные полимерные структуры (например, полистирол) прозрачны, тогда как кристаллические полимеры могут быть полупрозрачными и непрозрачными. Низкая плотность полимеров дает им хорошее отношение прочности к весу и делает их конкурентоспособными с металлами в приложениях для проектирования конструкций.

- *Композиты.* Композиты представляют собой гибридные творения, сделанные из двух или более материалов, которые сохраняют свою идентичность при объединении. Материалы выбираются таким образом, чтобы свойства одного компонента усиливали недостающие свойства другого. Обычно свойства композита находятся между значениями для каждой из его составляющих, но иногда могут и превосходить их. Улучшение свойств композитов по сравнению с исходными материалами называется синергией и является одной из причин такого повышенного интереса к ним в промышленных применениях. Но поскольку производство композитов включает множество этапов и весьма трудоёмко, это сказывается на конечной стоимости и не позволяет им конкурировать с металлами и полимерами, даже если их свойства превосходят аналоги. Среди других задач, связанных с композитными материалами, выделяются их переработка и утилизация, что весьма трудоёмко.

- *Природные материалы.* Природные материалы, используемые в технике, подразделяются на материалы минерального происхождения, т. е. мрамор, гранит, песчаник, слюда, сапфир, рубин, алмаз, и органического происхождения, т. е. древесина, индийский каучук, натуральные волокна (хлопок и шерсть). Свойства природных материалов минерального происхождения, такие как, например, высокая твердость и хорошая химическая стойкость, определяются прочными ковалентными и ионными связями и стабильными кристаллическими структурами. Природные материалы органического происхождения часто обладают сложной структурой со свойствами, зависящими от направления. Выгодными аспектами использования натуральных материалов являются дешевизна их переработки и устойчивость.

- *Биоматериалы.* Биоматериалы можно в широком смысле охарактеризовать как класс материалов, подходящих для биомедицинских применений. Они могут быть получены синтетическим путем из небиологических или даже неорганических материалов или созданы из живых тканей. Биоматериалы и продукты на их основе чрезвычайно разнообразны и включают искусственные органы, биохимические датчики, одноразовые медицинские материалы и товары, системы доставки лекарств, материалы и приборы для стоматологии, пластической хирургии, отоларингологии и офтальмологии, ортопедические протезы, средства для лечения ран и упаковочные материалы для биомедицинских и гигиенических целей. Понимание взаимодействия между синтетическими субстратами и биологическими тканями имеет решающее значение при использовании биоматериалов.

Геометрическая шкала длины материалов имеет более двенадцати порядков. Масштабы варьируются от нанометровых с квантовыми

структурами (потенциально применимыми в передовых коммуникационных технологиях) до километровых, включающих мосты, нефтепроводы и буровые платформы и т. д. Соответственно, методы измерения характеристик материалов и их свойств должны позволять исследовать материалы разных размеров:

- 1) наноразмерные – от 1 до 100 нм;
- 2) микроразмерные, относящиеся к микроустройствам и микросистемам и имеющие размеры обычно от 1 до 1000 мкм;
- 3) макроразмерные, которые имеют размеры всех обычных изделий, приборов и установок от миллиметрового до километрового масштаба.

На рис. 1.4 представлен обзор характерных материалов с некоторыми примерами.



Рис. 1.4. Размеры материалов: системы и структуры

Обработка материалов

Для того чтобы материал можно было использовать в качестве физической основы продуктов и изделий, необходимо его изготовить и дополнительно обработать. Существуют следующие основные технологии преобразования материи в искусственные материалы:

- механообработка твердых тел, т. е. формование, резка, сверление и т. д.;
- формовка, т. е. технологический процесс придания нужной формы изделию;
- наноконструирование, т. е. процесс создания материалов из атомов или молекул.

В дополнение к этим методам существуют и другие технологии, которые применяются для обработки, придания формы и сборки материалов и изделий. Дизайн материалов также может поддерживаться вычислительными методами. Установлено, что существует не менее 1000 различных способов производства материалов. На рис. 1.5 пере-

числены некоторые группы способов обработки материалов вместе с примерами.



Рис. 1.5. Иерархия процессов обработки материалов

Свойства и применение материалов

По своим свойствам материалы можно разделить на следующие группы:

- *конструкционные материалы*: инженерные материалы с особыми механическими или термическими свойствами;
- *функциональные материалы*: инженерные материалы с особыми электрическими, магнитными или оптическими свойствами;
- *интеллектуальные («умные») материалы*: инженерные материалы с внутренними или встроенными «датчиками» и «приводами», способными реагировать на внешнюю нагрузку с целью оптимизации поведения материалов в соответствии с заданными требованиями к их характеристикам.

Следует подчеркнуть, что характеристики инженерных конструкционных, функциональных и интеллектуальных материалов существенно зависят от способов их обработки и производства, как это очень упрощенно показано на рис. 1.6.

При применении материалов в производстве особое значение имеют их качество, безопасность и надежность как составных частей изделий и технических узлов систем. В этой связи к ранее перечисленным характеристикам добавляется также производительность, которая должна быть определена путем измерений и тестирований. В этом контексте следует рассматривать цикл жизни материалов.



Рис. 1.6. Материалы и их свойства, приобретаемые в результате обработки вещества

На рис. 1.7 показано, что все материалы циклически движутся по технико-экономической системе: от исходного сырья к инженерным материалам и техническим продуктам и, наконец, после прекращения выполнения их функциональных задач – к утилизации и переработке. Из представленного круговорота материалов, применительно ко всем отраслям науки и техники, становится очевидным, что их свойства, определяемые посредством измерений и испытаний, имеют решающее значение для работы технических устройств. Это показано на рис. 1.8 на примере некоторых продуктов и технических систем из энергетического сектора.

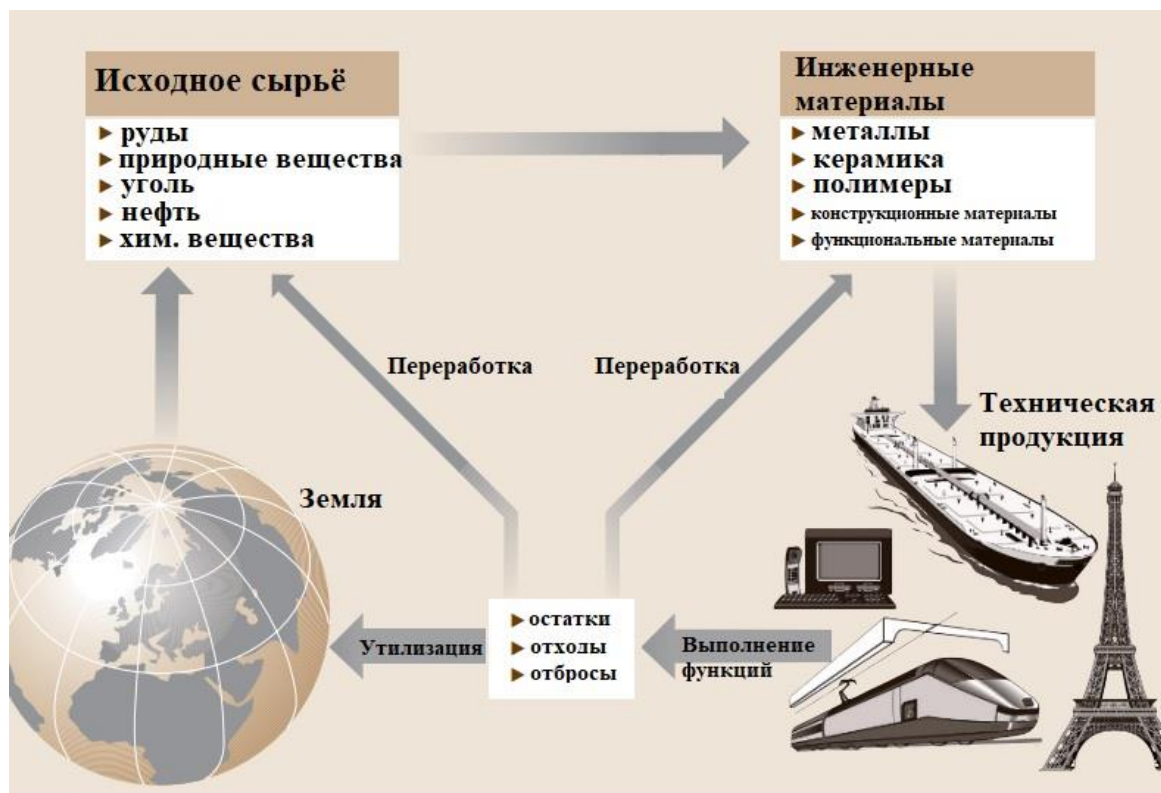


Рис. 1.7. Цикл жизни материалов

Применение	Свойства материалов				
	Механические	Термические	Электрические	Магнитные	Оптические
Тепловой двигатель	Жаропрочность				
Электродвигатель	Жаропрочность				
Ядерный сосуд высокого давления	Устойчивость к росту трещин				
Солнечная энергетика		Поглошение тепла	Фотоэлектричество		Отражающая способность
Сверхпроводники	Пластичность; прочность	Теплоизоляция	Высокая электропроводность	Магнитная эффективность	
Системы хранения	Легкий вес; прочность	Термостойкость	Полупроводимость		Низкие потери при передаче

Рис. 1.8. Примеры использования материалов в энергосистемах и соответствующие свойства

1.2. Современные методы исследования материалов

Всякий раз, когда создается, разрабатывается или производится материал, свойства, которые он проявляет, имеют центральное значение. Опыт показывает, что свойства и характеристики материала тесно связаны с его составом и структурой на всех уровнях, в том числе с тем, какие атомы и как расположены в кристаллической решетке. Конечный материал должен выполнять поставленную задачу и должен делать это экономически и социально приемлемым образом. Состав и структура, характеристики, производительность материалов, а также взаимосвязь между этими элементами определяют основную классификацию методов исследования, применяемых к этим элементам (рис. 1.9) и включающих анализ, измерение, тестирование, моделирование и симуляцию:

- методы анализа состава и структуры материалов в отношении химического состава, нано- и микроструктуры, поверхностей и границ раздела;
- методы измерения механических, термических, электрических, магнитных и оптических свойств материалов;
- методы проверки характеристик материалов посредством определения механизмов, которые нарушают их целостность, такие как коррозия, износ, биологическое разрушение, взаимодействие материалов с окружающей средой;
- методы моделирования и симуляции с использованием математических и вычислительных подходов – от молекулярно-динамического моделирования до симуляции Монте-Карло.



Рис. 1.9. Категории методов исследования материалов

В этом разделе обсуждаются методы, которые могут дать полезную информацию о структуре, химическом составе и связях в материалах. Методы возможно сгруппировать в шесть категорий:

- визуализация с использованием видимого (или почти видимого) света;
- визуализация с использованием электронов [в основном сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия – SEM и TEM соответственно];
- визуализация с использованием сенсоров [атомно-силовая микроскопия (AFM) и другие способы сканирования, которые «ощущают» силу или поле];
- рассеяние и дифракция (с использованием рентгеновских лучей, нейтронов, α -частиц, электронов);
- спектроскопия и спектрометрия [использование рентгеновских лучей для энергодисперсионной и волнодисперсионной спектроскопии (EDS и WDS соответственно), Рамановская спектроскопия, ИК-Фурье-спектроскопия и др.];
- термический анализ [измерение изменений (например, энтальпии) в зависимости от температуры].

Большинство описываемых методов можно использовать для изучения разных классов материалов. Пригодность конкретного метода исследования зависит от типа информации, которую мы надеемся полу-

чить. Однако есть ряд ограничений и важных особенностей, которые стоит учитывать при выборе подходящего метода:

- методы, основанные на использовании электронов, требуют, чтобы образец находился в вакууме;
- методы, основанные на пропускании электронов через образец, обычно накладывают требования на конечную толщину изучаемого объекта (должен быть минимальным по толщине);
- для наноматериалов необходимы методы с высоким разрешением.

При исследовании материалов (монокристаллические, поликристаллические или аморфные) всегда следует принимать во внимание определенные характеристики:

- *химический состав*: каков состав, как он меняется в пределах образца и т. д.;
- *структура*: является ли материал кристаллическим или аморфным, или он представляет собой смесь того и другого;
- *микроструктура*: одинакова ли структура во всем образце. Поликристаллический материал не является однородным. Даже аморфный материал может быть структурно неоднородным;
- *поверхность*. Независимо от того, является ли образец кристаллическим или нет, часто особенно важна природа поверхности. Если образец кристаллический, то ориентация поверхности имеет решающее значение. Даже поверхность аморфного материала химически и структурно отличается от внутреннего объема. В наноматериалах поверхность является самой важной характеристикой, потому что на ней находится большая часть атомов;
- *дефекты*. В кристаллических структурах часто требуется оценить плотность дислокаций. И в кристаллическом материале, и в аморфном также может интересовать тип, концентрация и распределение точечных дефектов;

То, что мы хотим узнать, определяет, какой метод нам следует использовать. Далее в следующих разделах будут приведены примеры использования отдельных методов исследования и информация, которую вы можете получить. Большинство из них применимы к разным классам материалов. Однако есть специфические особенности, связанные с изучением некоторых образцов:

- при использовании методов, основанных на взаимодействии материалов с электронами, могут возникнуть сложности, потому что многие материалы локально заряжаются, тем самым влияя на отклонение электронного луча и искажение получаемых данных;

- нас часто интересует, что происходит в процессе изготовления материала. Из-за параметров окружающей среды (влажность, наличие микрочастицы т. д.) или высоких температур такие исследования «in situ» могут оказаться принципиально невозможными;

- если материал представляет собой многокомпонентную систему, то знание усредненного фазового состава является не слишком полезным. В этом случае требуется проведение локального композиционного анализа в нанометровом масштабе;

- многие изделия содержат легкие элементы (например, В, С, N, О), количество которых трудно определить большинством известных методов.

В табл. 1.1, 1.2 перечислены некоторые методы, которые используются для получения конкретной информации о вашем материале. В большинстве случаев применение той или иной методики отчасти зависит от ее доступности и часто для получения полной картины необходима комбинация этих методов.

Таблица 1.1

Краткое описание наиболее распространенных методов исследования химических характеристик материала

Химическая характеристика	Метод определения характеристики
Интегральный химический состав	Рентгеновская дифрактометрия (XRD)
	Волнодисперсионная рентгенфлуоресцентная спектрометрия (XRF)
	Нейтронно-активационный анализ (НАА)
	Масс-спектрометрия (Mass Spec)
Распределение элементов/локальный химический состав	Сканирующая электронная микроскопия (SEM) с рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией (XEDS)
	Электронно-зондовый микроанализ (EPMA)
	Просвечивающая электронная микроскопия (TEM) с XEDS
	TEM с спектроскопией потерь энергии электронов (EELS)
Химический состав поверхности/границы раздела	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)
	Оже-электронная спектроскопия (AES)
	Вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС)
	Спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния (RBS)
	Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (UPS)
	Инфракрасная (ИК) спектроскопия
	Рамановская спектроскопия
Фазовые изменения (например, разложение и дегидратация)	Термомеханический анализ (ТМА)
	Термогравиметрический анализ (ТГА)
	Дифференциальный термический анализ (ДТА)
	Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)
	Масс-спектрометрия (МС)

Таблица 1.2

Краткое описание наиболее распространенных методов исследования физических характеристик материала

Физическая характеристика	Метод определения характеристики
Площадь поверхности/ пористость	Малоугловое рассеяние нейтронов (SANS)
	Малоугловое рентгеновское рассеяние (SARS)
	Ртутная порометрия
Однородность плотности	Микроскопия видимого света (MBC)
	Сканирующая электронная микроскопия (SEM)
	Рентгенография/КТ
	Ультразвуковое исследование (УЗИ)
Размер частиц/зерен, распределение, морфология, текстура	MBC и количественная стереология
	SEM и количественная стереология
	Спектроскопия обратного рассеяния электронов (EBSD)
	Просвечивающая электронная микроскопия (TEM)
	Рентгеновская дифрактометрия (XRD)
Идентификация фаз/молекулярная структура	Рентгеновская дифрактометрия (XRD)
	EBSD
	ИК-Фурье-спектроскопия (FTIR)
	Рамановская спектроскопия
	Дифракция нейтронов
	Мессбауэровская спектроскопия
	Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)
Фазовые переходы (например, структурные превращения)	ДТА
	ДСК
	ТМА

***Получение изображений с использованием световой,
ультрафиолетовой и инфракрасной микроскопии***

Свет по-разному взаимодействует с образцом, формируя результирующий контраст изображения, создаваемый путем отражения, поглощения, преломления, поляризации, флуоресценции или дифракции. Этим контрастом можно управлять, физически изменяя компоненты оптической системы и режим освещения. Также можно изменять параметры полученного изображения, в настоящее время в основном с использованием компьютерных технологий.

Световая микроскопия или микроскопия видимого света (MBC) обычно используется для всех изделий. MBC часто называют оптической микроскопией, но практически вся микроскопия является оптической. Увеличения MBC могут варьироваться в диапазоне от 10 (увеличительное стекло) до 50k при использовании жидкости, расположенной между образцом и линзой. Современные световые (оптические) микроскопы оснащены цифровыми камерами (видео или фото), которые передают изображение непосредственно на компьютер.

Разрешение МВС в горизонтальной (базисной) плоскости составляет около 250 нм, и глубина резкости имеет аналогичное значение. Из-за плохой глубины резкости МВС мы часто исследуем полированные поверхности (как в металлографии). Вертикальное разрешение составляет менее 1 нм при использовании интерференционного контраста.

Световые микроскопы обычно имеются в каждой лаборатории. Обычный прибор может стоить всего 2000 долларов. Цена лучших металлографических микроскопов может превышать 100 000 долларов. В МВС используется множество методов визуализации, поэтому здесь мы перечислим лишь некоторые из них.

Темное поле. Изображение формируется с использованием только рассеянного света (если образца нет, то изображение темное). Он широко используется в минералогии, где распространены многофазные материалы.

Поляризованный свет. Поляризованная МВС различает изотропные и анизотропные материалы и предоставляет информацию о поглощаемом цвете и границах между минералами с разными показателями преломления. Этот метод даёт локальные данные о структуре и составе материалов, как показано на рис. 1.10, который представляет собой изображение кристалла ортованадат иттриевого лазера, легированного неодимом. Отдельные зерна, разделенные малоугловыми границами, четко выявляются на поляризованной МВС.

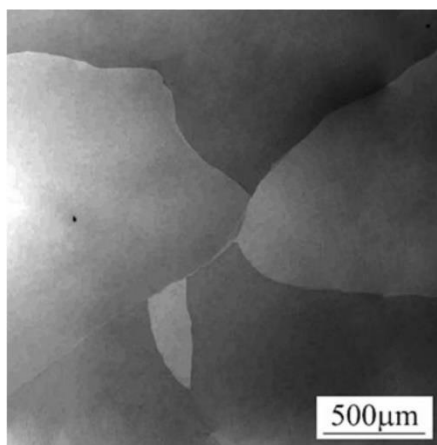


Рис. 1.10. Слегка разориентированные зерна в кристалле лазера, полученные с помощью поляризационной микроскопии видимого света. Кристалл представляет собой ортованадат иттрия с 0,27 % Nd

Микроскопия Номарского (дифференциальная интерференционно-контрастная микроскопия). Идея этого метода заключается в использовании интерференции света. Контраст создается за счет разности фаз между двумя лучами (лучом, прошедшим через образец, и эталонным

лучом). В микроскопе Номарского два луча создаются после того, как свет прошел через образец, из-за чего возникают различия в длинах путей, что обусловлено разными показателями преломления исследуемых областей. Луч расщепляется призмой (называемой призмой Волластона); и после прохождения через поляризационный фильтр лучи рекомбинируются посредством второй призмы в плоскости изображения. С помощью вращающегося предметного столика можно изменять контрастность изображения. Эта техника позволяет создавать очень привлекательные изображения благодаря повышенной контрастности. Микроскопы Номарского дороже обычных МВС-микроскопов из-за высокой стоимости призм Волластона.

NSOM (сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия, также известная как SNOM). Это обширное и быстроразвивающееся направление. Идея в том, что разрешение в МВС ограничено длиной волны λ . Если в качестве источника света является оптоволокно с отверстием на конце и с его же помощью регистрируется отраженный/рассеянный свет, то пространственное разрешение зависит от диаметра оптоволоконка. Ограничение состоит в том, что, поскольку диаметр апертуры меньше λ (рис. 1.11), возникающая волна является затухающей, поэтому мощность сигнала мала. Использование лазера обеспечивает необходимую интенсивность и определяет длину волны λ . Полезность метода зависит от образца, имеющего подходящие характеристики для рассеивания света. Этот метод можно использовать для других длин волн и сигналов (например, Рамановского).

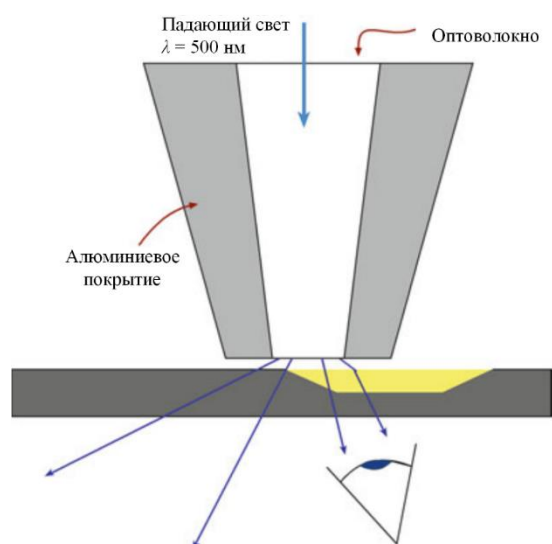


Рис. 1.11. Расположение наконечника оптоволоконка и образца при проведении ближнепольной сканирующей оптической микроскопии NSOM

Инфракрасная (ИК) и ультрафиолетовая (УФ) микроскопия. Поскольку полупроводники прозрачны для ИК-излучения, дефекты в этих материалах можно исследовать с помощью ИК-микроскопии. Для этого требуется датчик, чувствительный к ИК-излучению. Для инфракрасного и ультрафиолетового света также требуется преобразователь или детектор. Преимущество УФ-микроскопии заключается в том, что, поскольку длина волны УФ-света меньше, чем у видимого света, разрешение этих микроскопов выше, чем у оптических МВС. УФ-микроскопия широко используется в биологических науках для изучения субклеточных структур. Используя интенсивные вакуумные УФ-источники (имеющиеся в крупных лабораториях), можно получить результаты, например, по электронным состояниям.

Получение изображений с использованием рентгеновского излучения и компьютерной томографии

Рентгеновская топография может быть использована для получения изображений отдельных дефектов решетки в монокристаллах. Этот метод широко используется при изучении роста кристаллов, в частности кремния. Регистрация параметров ведется в двух режимах:

- отражения рентгеновских лучей (метод Берга–Барретта);
- прохождения рентгеновских лучей (метод Ланга или метод Бормана).

В обоих случаях регистрируется изменение интенсивности в пределах дифракционного пятна. Обычно изображаются не сами дефекты, а поля деформации вокруг них. Эти деформации вызывают отклонения расстояния между плоскостями от их равновесного значения, тем самым изменяя процесс рассеяния рентгеновских лучей. На рис. 1.12 показано топографическое изображение Ланга дислокаций в дигидрофосфате калия (KH_2PO_4), который обладает относительно большим электрооптическим эффектом. Этот материал обычно выращивают в виде больших кристаллов без деформации. Рентгеновская топография имеет ряд преимуществ для исследования дефектов в монокристаллах. Данный метод является неразрушающим, не требует изготовления ультратонких образцов (как в ТЕМ) и используется для наблюдения очень низких плотностей дислокаций (предел в ТЕМ $>10^4$ м/м²).

Компьютерная томография (КТ) используется для определения неоднородностей, возникающих из-за локальных различий в плотности, в целом ряде материалов и минералов и особенно полезна для выявления дефектов в монокристаллах. Образец помещается на автоматизированный столик, который вращается по мере захвата серии рентгеновских изображений (рентгенограмм) (очень похоже на медицинскую компью-

терную томографию, за исключением того, что даже в плотных образцах могут быть обнаружены детали размером всего в несколько десятков микрон). Затем компьютер обрабатывает рентгеновские изображения и создает трехмерную (3D) реконструкцию образца. Области с меньшей плотностью, такие как трещины и пустоты, выглядят более темными на светлом фоне. На рис. 1.13 показаны изменения плотности в сердцевине образца YVO_4 , допированного неодимом.

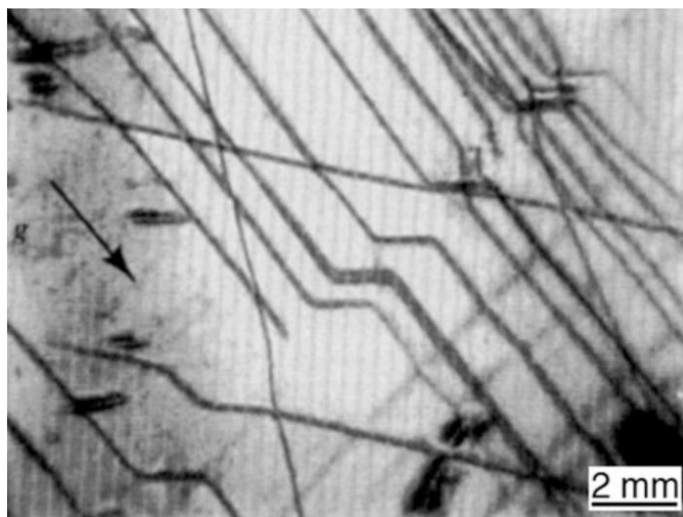


Рис. 1.12. Рентгеновское топографическое изображение, показывающее дислокации в дигидрофосфате калия

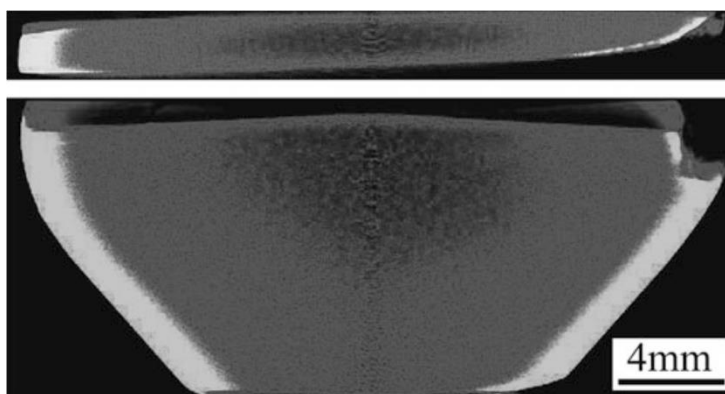


Рис. 1.13. Рентгеновские изображения компьютерной томографии высокого разрешения сверху и сбоку образца YVO_4 , допированного неодимом

Получение изображений с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM)

Базовая компоновка микроскопа SEM показана на рис. 1.14. Данный микроскоп может иметь два детектора изображений: для вторичных электронов (SE – secondary electrons) и для обратно рассеянных

электронов с более высокой энергией (BSE – back-scattered electrons). В режиме вторичных электронов (SE) SEM обычно имеет разрешение в 0,7 нм (при ускоряющем напряжении 25 кВ) и 2,5 нм в режиме BSE (при 5 кВ). В дополнение к превосходному пространственному разрешению другим большим преимуществом SEM является то, что он имеет гораздо большую глубину резкости, чем МВС (глубина резкости составляет несколько миллиметров), поэтому изображения кажутся более трехмерными. Физическая причина этого в том, что электронный пучок очень узкий.

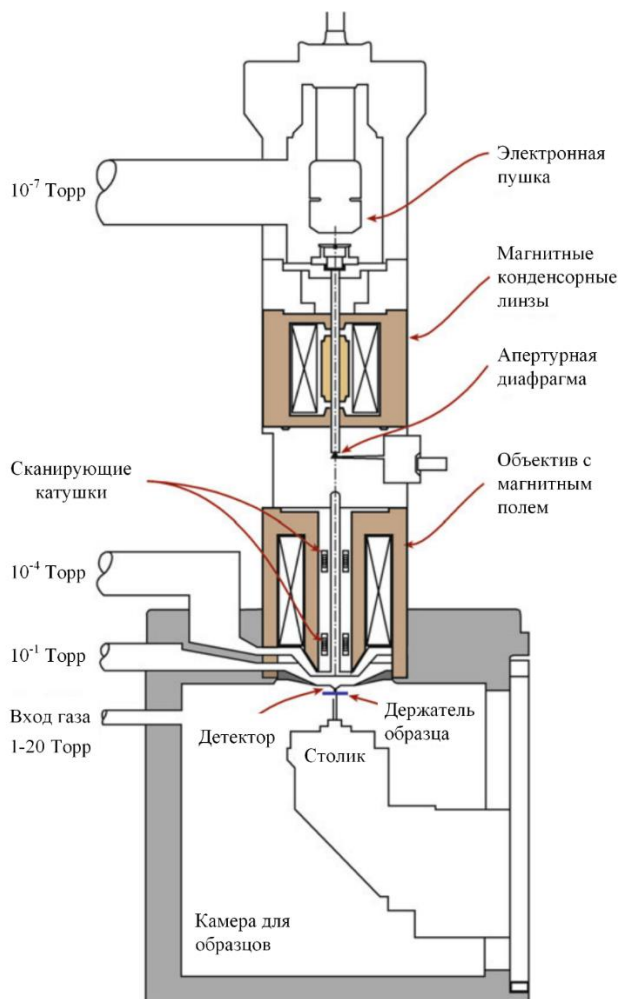


Рис. 1.14. Схема SEM с примерами величин используемых давлений

Вторичные электроны (SE) представляют собой низкоэнергетические электроны, поэтому они очень чувствительны к топологии поверхности. На рис. 1.15 показан пример SE-изображения, иллюстрирующий превосходную глубину резкости. Обрато рассеянные электроны BSE представляют собой электроны с более высокой энергией и чувствительны к атомному номеру рассеивающего атома. Следовательно, интенсивность сигнала BSE зависит от комбинации среднего атомного

номера и плотности материала. При уменьшении ускоряющего напряжения рассеивающий объем становится более локализованным и находится вблизи поверхности образца. Электроны BSE проникают глубже в образец, многократно отражаются и выходят из образца с последующим детектированием. Следовательно, BSE-изображение может давать превосходный контраст материалов по их атомной массе даже при низких напряжениях. На рис. 1.16 в качестве примера показаны три области, соответствующие трем различным слоям композиционного материала. Подложка MgO – самая темная, In₂O₃ – самая светлая, а шпинель MgIn₂O₄ занимает промежуточное положение. Очень яркие включения – это наночастицы Pt.

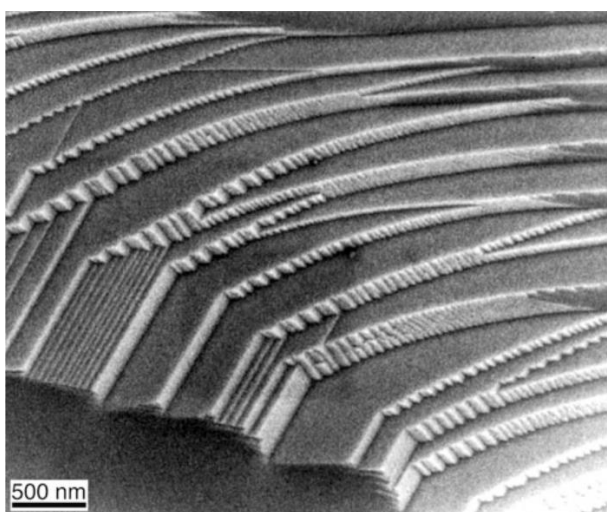


Рис. 1.15. SEM-изображение в режиме вторичных электронов (SE), демонстрирующее ступени на поверхности оксида алюминия

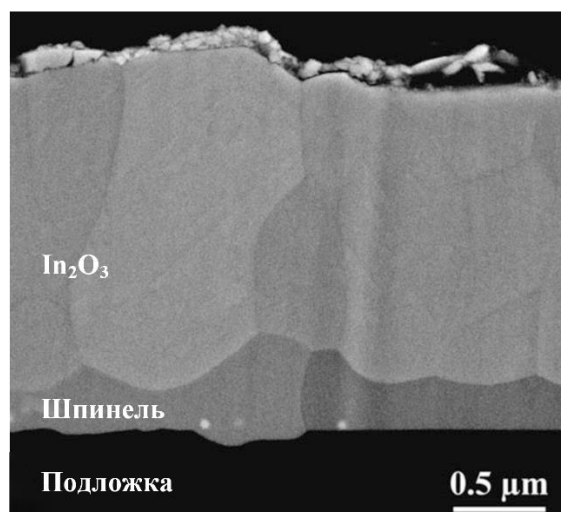


Рис. 1.16. SEM-изображение в режиме обратно рассеянных электронов (BSE), демонстрирующее различия в контрасте для разных материалов в составе композита MgO/In₂O₃.

Недостатком при использовании SEM-микроскопии является возможная перезарядка (поляризация) поверхности, что, как говорилось ранее, влияет на параметры рассеяния электронов и ухудшает качество изображения. Такой поляризации обычно избегают путем покрытия образца (например, слоем Pt или Au толщиной 1 нм). Работа при более низком ускоряющем напряжении также уменьшает поляризационные эффекты, но тогда снижается разрешение (электронные линзы лучше работают при более высоких разрешениях). В низковольтном режиме возможно сбалансировать энергию и количество испускаемых электронов, влияющих на качество изображения, с величиной накопленного заряда таким образом, чтобы не ухудшать изображение. Другим способом

избежать нанесения проводящего покрытия из драгоценных металлов является проведение SEM-съемки в условиях окружающей среды или в режиме низкого вакуума. Варианты режимов SEM приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Сравнение сигналов, используемых в SEM

Сигнал	Энергия	Источник	Применение
Вторичные электроны	~5 эВ	Слабосвязанные электроны рассеиваются от поверхности	Основной сигнал для формирования изображения
Обратно рассеянные электроны	Вплоть до энергии падающего луча	Пучок рассеянных электронов после столкновения с веществом	Контраст по атомному номеру, магнитный контраст
Характеристические рентгеновские лучи	Дискретные значения для каждого элемента	Межзонные переходы, как правило, с участием <i>K</i> и <i>L</i>	Химический анализ
Свет (катодолуминесценция)	УФ, видимый, ИК	Межзонные переходы между более высокими энергетическими уровнями	Визуализация дислокаций в полупроводниках

SEM в режиме окружающей среды позволяют работать при давлениях в несколько торр (0,1...20 торр) в камере для образцов и при температурах >1000 °С. Помимо возможности исследовать изоляторы в таком режиме, можно также следить за динамическими процессами, такими как сушка и кристаллизация цемента.

Получение изображений с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ)

На рис. 1.17 показан современный просвечивающий электронный микроскоп с автоэмиссионным источником. Ключевое требование для использования ТЕМ – малая толщина образца (обычно менее 200 нм), поэтому этот метод является разрушающим, а подготовка образца может занимать много времени. Однако, преимущества также значительны.

Благодаря большому диапазону сигналов, генерируемых падающим электронным пучком (рис. 1.18), ТЕМ позволяет получить полную характеристику образца с высоким разрешением. Наиболее распространенные режимы визуализации в ТЕМ – изображения в светлом поле (BF – bright field) и в темном (DF – dark field). При визуализации в режиме BF изображение формируется только посредством прямого луча.

Апертура (апертурная диафрагма объектива) используется, чтобы исключить влияние на изображение всех дифрагированных электронов.

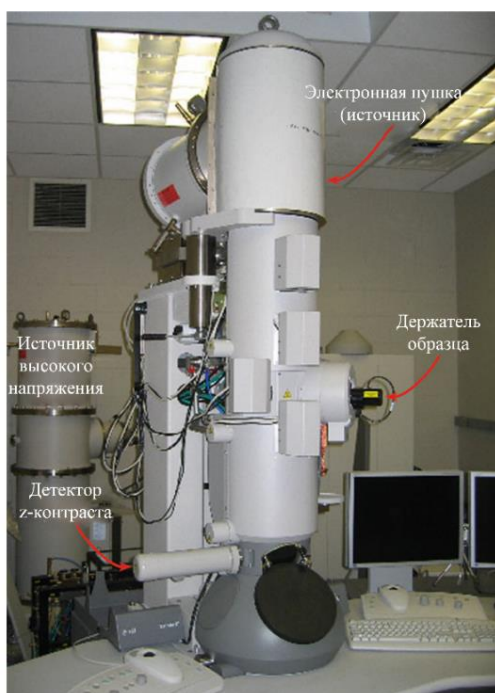


Рис. 1.17. Просвечивающий электронный микроскоп (ТЕМ) с основными узлами

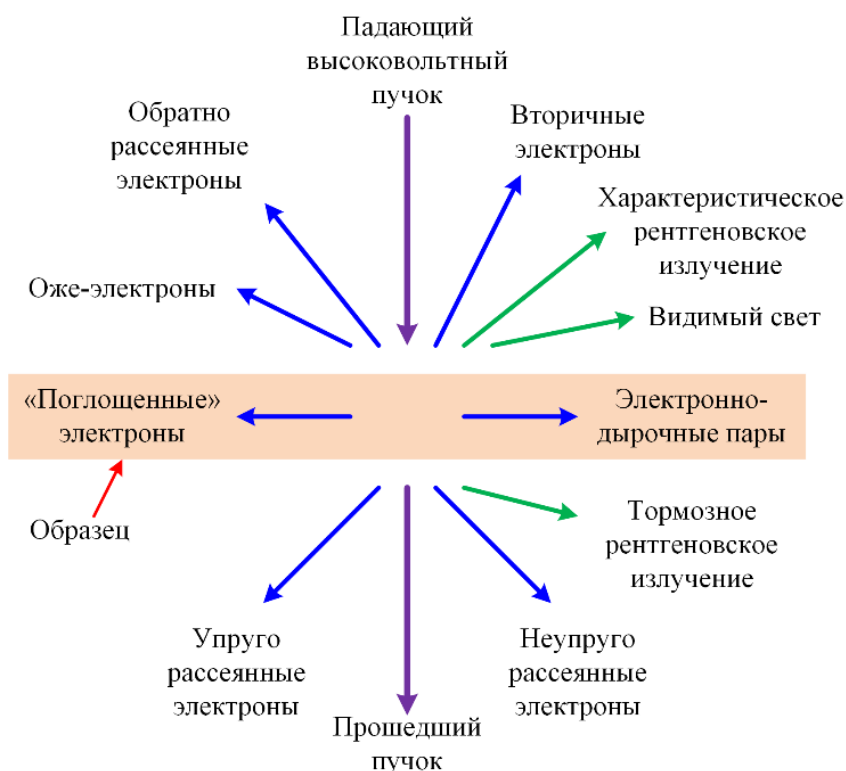


Рис. 1.18. Виды сигналов, генерируемых в процессе ТЕМ

При детектировании изображение формируется одним из упругорассеянных лучей, а апертурная диафрагма объектива блокирует прямой пучок и все остальные рассеянные электроны. Светлопольное изображение, представленное на рис. 1.19, а, показывает частицу NiO, расположенную на поверхности тонкой пленки Al₂O₃; разный уровень серого соответствует разной толщине участков Al₂O₃. Темнопольное изображение, приведенное на рис. 1.19, б, показывает ту же область после взаимодействия двух оксидов при высокой температуре. В режиме DF изображение, формируемое электронами, отраженными от плоскостей структуры шпинели, позволяет точно увидеть дислокацию этой самой шпинельной фазы в общем объеме.

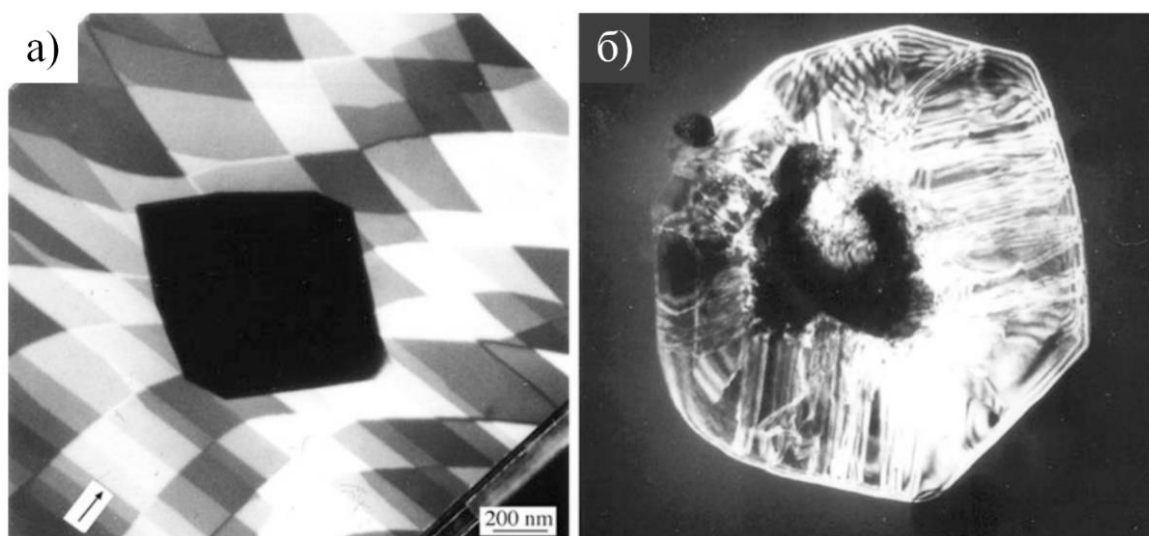


Рис. 1.19. Светлопольная (а) и темнопольная (б) ТЕМ-микроскопия частицы NiO на пленке Al₂O₃ до и после реакции

Разрешение ТЕМ зависит от энергии электронов (контролируемой ускоряющим напряжением), толщины образца (поскольку есть задача избежать многократного рассеяния внутри образца), расстояния между образцом и линзой объектива и собственно качества объектива (определяемого его коэффициентом сферической аберрации). На рис. 1.20 изображение SrTiO₃ демонстрирует изменения в заполнении образца кислородом. В 2012 г. лучший ТЕМ-микроскоп высокого разрешения (HRTEM) имел разрешение 0,05 нм. Для нанотехнологий HRTEM является одним из основных и самых важных инструментов исследований. Примером может служить его использование при изучении кристаллов KI, выращенных в нанотрубке из нитрида бора, как показано на рис. 1.21.

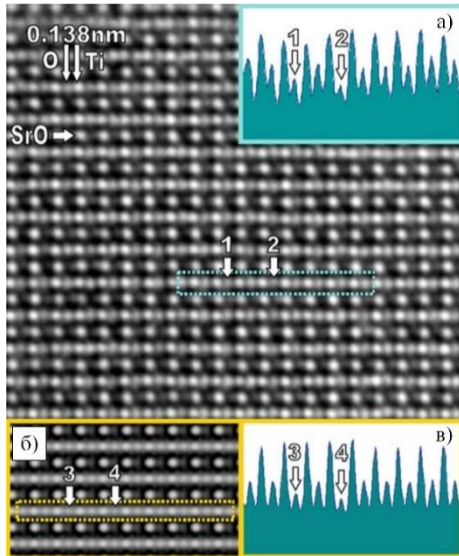


Рис. 1.20. ТЕМ-изображение структуры $SrTiO_3$ в режиме высокого разрешения

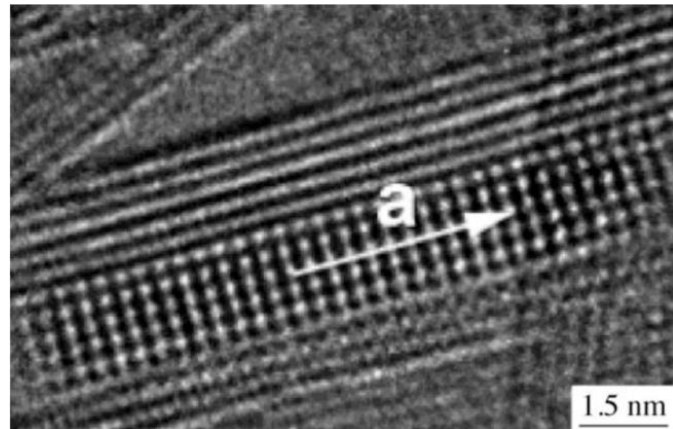


Рис. 1.21. ТЕМ-изображение в режиме высокого разрешения нанотрубки BN

Сканирующая зондовая микроскопия

Направление сканирующей зондовой микроскопии включает в себя несколько методов, возникших в результате развития сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) (за разработку которой была получена Нобелевская премия в 1986 г.). Основной принцип заключается в том, что наконечник зонда определяет разрешение изображения, как показано на рис. 1.22.

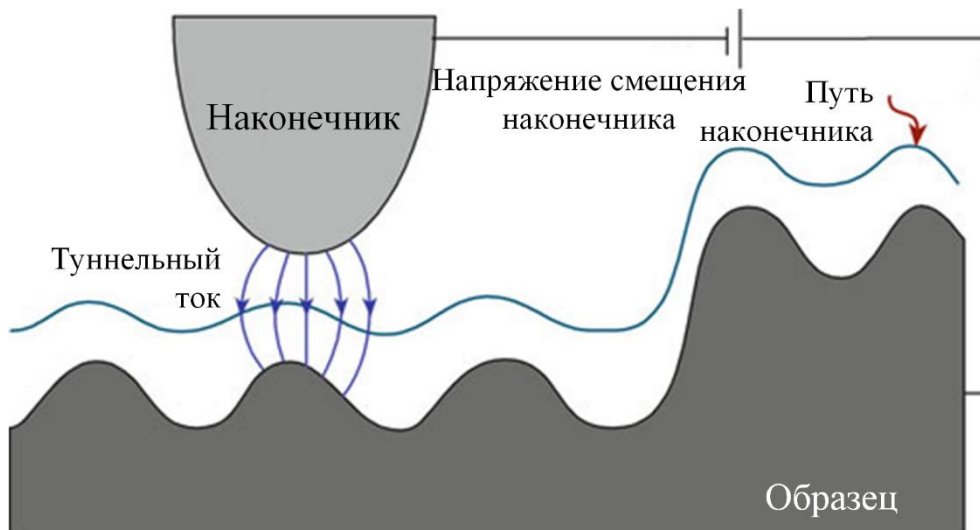


Рис. 1.22. Схема взаимодействия наконечника с образцом в процессе сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Наконечник не вступает в физический контакт с поверхностью образца

СТМ использовалась для изучения атомной структуры поверхностей. На рис. 1.23 показана реконструированная (110) поверхность TiO_2 .

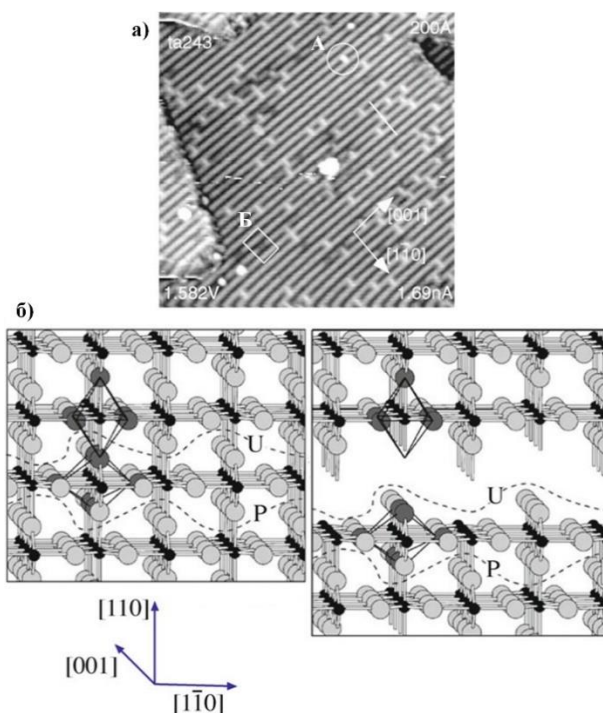


Рис. 1.23. СТМ-изображение поверхности (110) TiO_2 и соответствующая модель. Элементы, обозначенные буквой «А», относятся к кислородным вакансиям; особенности строения, обозначенные буквой «Б», не идентифицированы. Модель показывает формирование такой поверхности. Пунктирные линии изображают места возможного «разрыва». Большие сферы – это анионы O

В дополнение к СТМ в настоящее время существует несколько других типов сканирующей зондовой микроскопии. Наиболее широко используется атомно-силовая микроскопия (АСМ), показанная на рис. 1.24.

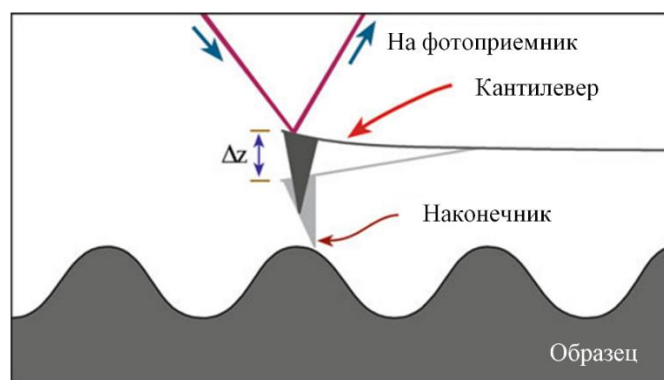


Рис. 1.24. Взаимодействие наконечника с образцом в процессе атомно-силовой микроскопии с использованием кантилеверной системы

АСМ широко используется для изучения поверхностей непроводящих оксидов. АСМ-изображения при малом и большом увеличении соответственно показаны на рис. 1.25. Линии представляют собой прямые одиночные ступени (высотой 0,4 нм) на поверхности шпинели (111). Изображение с большим увеличением показывает, что источником ступенек является пара дислокаций, выходящих на поверхность. К АСМ можно присоединить наноразмерный индентор, превратив его в индентор со встроенной визуализацией. В табл. 1.4 приведены общие режимы работы АСМ.

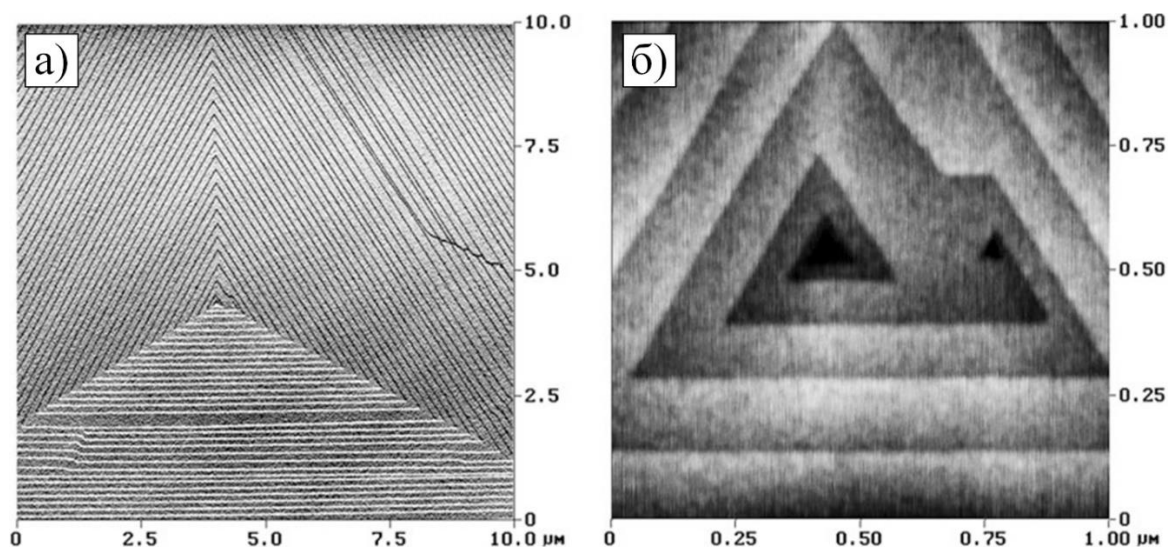


Рис. 1.25. Изображение АСМ, показывающее длинные (до 10 $\mu\text{м}$) прямые ступени на поверхности шпинели Mg-Al. Ступени имеют высоту 0,4 нм (а). На изображении (б) показана центральная область при большем увеличении

Таблица 1.4

Режимы работы атомно-силового микроскопа

Режим работы	Усилие воздействия
Контактный режим	Сильное (отталкивающее); постоянная сила или постоянное расстояние
Бесконтактный режим	Слабое (притягивающее); вибрационный зонд
Прерывистый контактный режим	Сильное (отталкивающее); вибрационный зонд
Режим поперечной силы	Силы трения создают крутящий момент на сканирующем кантилере
Магнитная сила	Отображается магнитное поле поверхности
Тепловое сканирование	Изображение изменения теплопроводности

Методы рассеяния и дифракции

Фундаментальная идея этих методов состоит в том, что мы рассеиваем частицы или волны от составляющих атомов образца. Если волны интерферируют конструктивно, мы получаем дифракцию, что означает, что образец по крайней мере частично кристаллический. Если образец не является кристаллическим, мы все равно можем узнать о распределении атомов из радиальной функции распределения (РФР). Процесс рассеяния обычно подразумевает наличие частиц, дифракция обычно предполагает Брэгговскую дифракцию или конструктивную интерференцию волн.

Мы можем обобщить некоторые методы дифракции и рассеяния (например, фотонов, электронов, нейтронов) в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Режимы работы атомно-силового микроскопа

Рассеивание фотонов	Рамановская спектроскопия и Фурье-ИК-спектроскопия (FTIR)
Электронная дифракция	дифракция электронов на выделенной области (SAED) для TEM; дифракция электронов в сходящемся пучке (CBED) для TEM; дифракция обратного рассеивания электронов (EBSD) для SEM; дифракция быстрых электронов (RHEED) в сверхглубоком вакууме для поверхностей
Рассеивание ионов	спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния (RBS)
Рентгеновская дифракция	порошковая дифракция для статистического определения межплоскостных расстояний кристаллической решетки; обратное отражение Лауэ для ориентации монокристаллов
Рассеивание нейтронов	малоугловое рассеяние в различных средах

Электроны наиболее сильно взаимодействуют с образцом, поэтому для пропускания образец должен быть тонким и находиться в вакууме. Нейтроны представляют собой другую крайность, но их можно использовать только на специализированных (обычно национального масштаба) объектах, поскольку для них требуются радиоактивные источники.

Мы используем дифракцию при проведении TEM для изучения кристаллографии границ раздела и исследования других кристаллических дефектов. Брэгг провел первую прямую идентификацию кристаллической структуры с помощью рентгеновской дифракции (XRD). XRD по-прежнему является наиболее точным методом определения симметрии кристалла при условии, что образец достаточно велик и может быть изолирован. Однако XRD не обеспечивает высокого пространственного разрешения, поскольку диаметр пучка обычно составляет 1 мм, хотя

при использовании генератора с вращающимся анодом он составляет 0,1 мм; а с синхротроном возможно достигать диаметра ≤ 1 мм.

Рамановская и ИК-спектроскопия

Электромагнитная спектроскопия связана с взаимодействием электромагнитных волн и вещества. Мы можем использовать все области электромагнитного спектра, и каждая дает конкретную информацию о материале. И Рамановская, и ИК-спектроскопия связаны с рассеянием света. В ИК-спектроскопии при пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов. ИК-диапазон 0,78...1000 μm (12,820...10 cm^{-1}). Область, в которой возникает большинство основных колебаний молекул и которая наиболее полезна для изучения материалов, равна 2,5...25 μm (4000...400 cm^{-1}). Иногда ее называют средней ИК-областью. Источник света представляет собой нагретую керамику (обычно проводящую керамику или проволочный нагреватель с керамическим покрытием), который излучает диапазон частот.

Важным вариантом является FTIR-спектрометр. Основные преимущества ИК-Фурье-спектрометра заключаются в том, что он намного быстрее, поскольку измеряет все частоты одновременно и более чувствителен, чем дисперсионные ИК-спектрометры. Детекторы на основе HgCdTe с криогенным охлаждением используются для слабых сигналов или увеличения разрешения сигнала.

Ключевым компонентом FTIR является интерферометр, который можно понять, рассмотрев интерферометр Майкельсона, показанный на рис. 1.26. Параллельный пучок, направленный от источника, разделяется в точке B_s таким образом, что 50 % света проходит и отражается обратно зеркалом M_F , а остальная часть отражается в точке B_s , а затем снова в точке M_M . Пучки рекомбинируют в точке B_s . Рекомбинированный пучок показывает конструктивную или деструктивную интерференцию в зависимости от разницы в длине пути от B_s до M_F и от B_s до M_M . Когда M_M плавно перемещается к B_s или от него, детектор видит изменение интенсивности сигнала. Если рекомбинированный пучок от B_s проходит

через образец до достижения детектора, поглощение образца проявляется в виде пропусков в частотном распределении. Комплексное распределение интенсивности, полученное детектором, преобразуется с помощью преобразования Фурье компьютером для получения спектра поглощения.

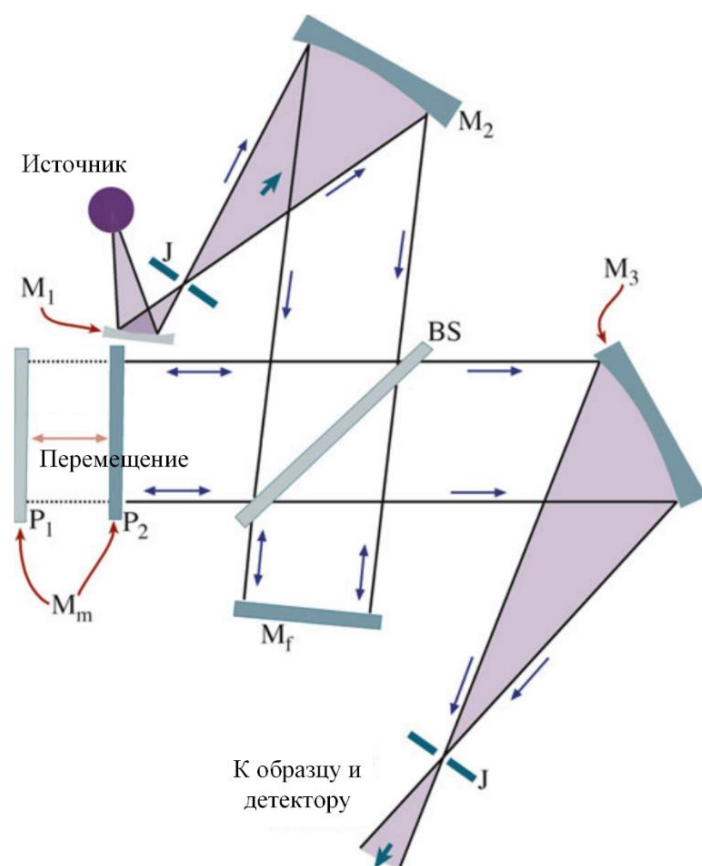


Рис. 1.26. Расположение зеркал и траектории лучей в ИК-Фурье-микроскопии

Инфракрасные спектры выводятся в виде графиков интенсивности [процент пропускания ($\%T$) или поглощения (A) в зависимости от энергии (в джоулях), частоты (в герцах), длины волны (в микрометрах) или волнового числа (в процентах от сантиметра)]. Использование волнового числа является предпочтительным, но некоторые стандартные эталонные источники ИК-спектров используют длину волны. FTIR можно использовать для определения содержания кислорода в кремнии. Полоса валентных колебаний Si–O возникает на волновом числе $1,105 \text{ см}^{-1}$, и по интенсивности пика можно определить концентрацию кислорода с использованием стандарта ASTM F 121. Спектры поглощения FTIR, представленные на рис. 1.27, получены для $\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ после нагревания в течение 8 часов при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ и 18 часов – при $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Эти FTIR легко отличают их от бинарного оксида MnO_2 .

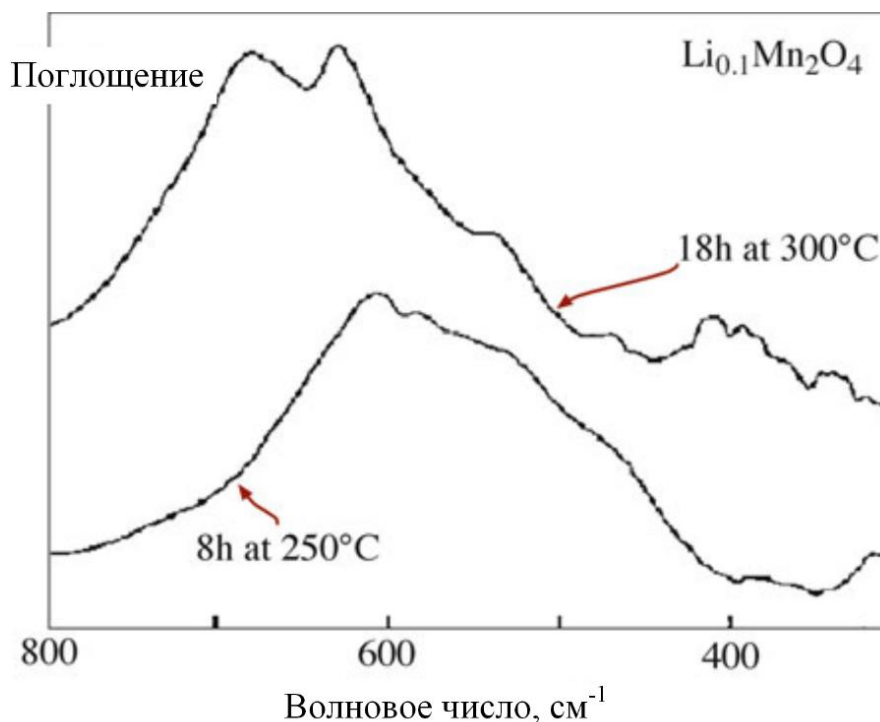


Рис. 1.27. ИК-Фурье-спектры электродов $Li_xMn_2O_4$ после различных термообработок

В Рамановской спектроскопии свет почти монохроматичен и обычно находится в видимом диапазоне. Источником света является лазер (например, диодный лазер мощностью 50 мВт с длиной волны 785 нм). Рамановская спектроскопия стала основным инструментом для изучения структуры и химических свойств материалов. Она дает больше информации, чем ИК-спектроскопия. Как показано на рис. 1.28, в типичном Рамановском эксперименте присутствуют три типа сигнала. Процесс рассеяния может быть *антистоксовым*, *рэлеевским* или *стоксовым*. Затем нас уже интересует измерение интенсивности и комбинационного сдвига.

При *рэлеевском рассеянии* молекула возбуждается падающим фотоном до виртуального уровня энергии. Этот энергетический уровень обусловлен искажением распределения электронов ковалентной связи. Молекула возвращается в основное колебательное состояние, излучая ту же энергию E_0 ($E_0 = h\nu_0$). Рэлеевское рассеяние – упругий процесс.

Колебательные возбуждения могут создаваться, вызывая уменьшение частоты (т. е. энергии) рассеянного света, или они могут уничтожаться, что вызывает увеличение частоты. Уменьшение частоты называется *стоксовым рассеянием*, а увеличение – *антистоксовым рассеянием*. *Стоксово рассеяние* – это обычный Рамановский эффект, а Рамановская спектроскопия обычно использует *стоксово излучение*.

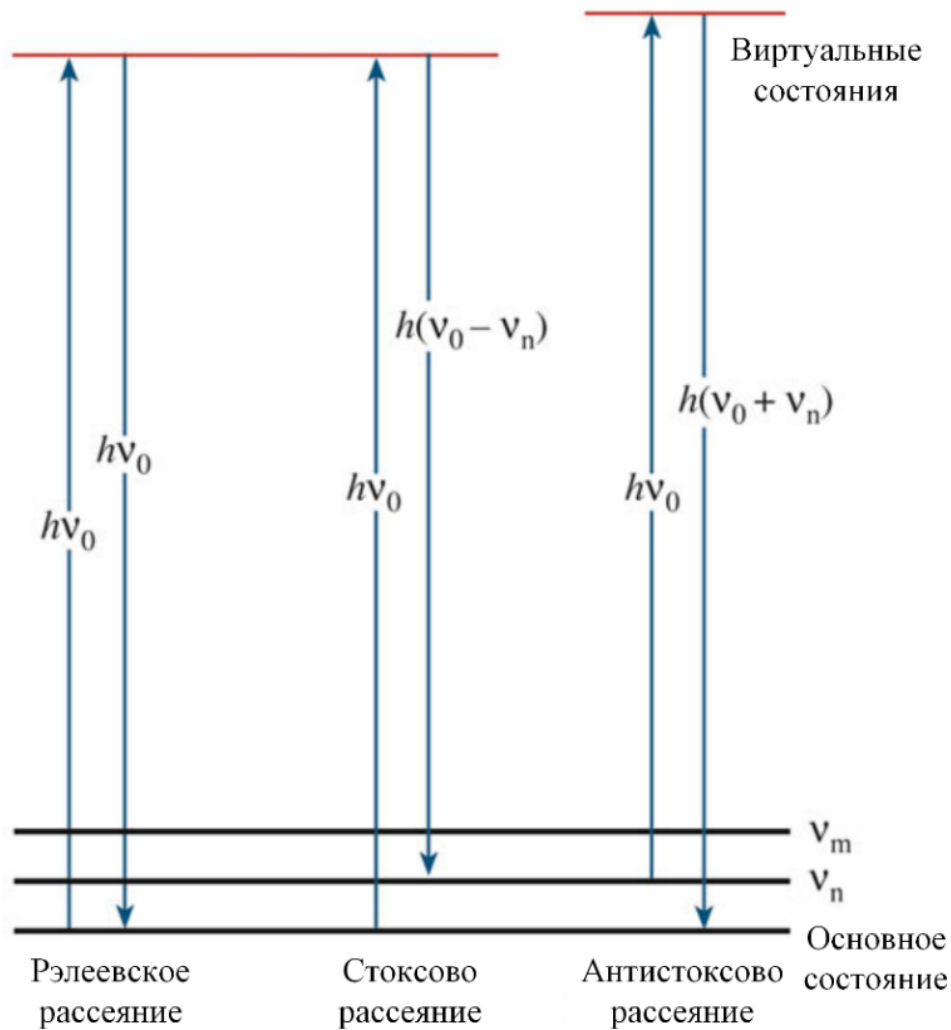


Рис. 1.28. Переходы, происходящие в процессе Рамановской спектроскопии

На рис. 1.29 показан типичный Рамановский спектр. Это график зависимости интенсивности рассеянного света от сдвига частоты (комбинационного сдвига, на сантиметр), на котором сдвиг рассчитывается относительно частоты лазерной линии, которая принимается за ноль. Материал представляет собой пленки TiO_2 , полученные золь-гель методом, которые были отожжены при температурах от 400 до 800 °С. Особенности спектров соответствуют анатазу только до температуры менее 800 °С. При этой температуре наблюдается смешанная фаза анатаз-рутил; чистая рутиловая фаза получается только при 900 °С.

На сегодняшний день наблюдается рост приложений, где применяется Рамановская спектроскопия. Одним из таких приложений является его использование для идентификации различных пигментов при изучении исторических артефактов. В табл. 1.6 перечислены синие пигменты, использовавшиеся примерно в 1850 г. или ранее, которые были идентифицированы Рамановской спектроскопией.

Таблица 1.6

Синие пигменты, идентифицированные с помощью Рамановской спектроскопии

Название	Состав	Диапазон волновых чисел, 1/см и относительная интенсивность	Длина волны возбуждения λ и мощность	Примечания и дата открытия
Азурит	Основной карбонат меди (II), $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	145 w; 180 w; 250 m; 284 w; 335 w; 403 vs; 545 w; 746 w(sh); 767 m; 839 m; 940 w; 1098 m; 1432 m; 1459 w; 1580 m; 1623 vw	514,5 нм, 2 мВт	Минерал
Лазурь железная сухая	Станнат кобальта (II), $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	495 m(sh); 532 s; 674 vs	514,5 нм, 4 мВт	1821 г.
Синий кобальт	Оксид алюминия, легированный кобальтом (II), стекло, $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	203 vs; 512 vs	514,5 нм, 4 мВт	1775 г.
Египетский синий	Силикат кальция меди (II), $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	114 m; 137 m; 200 w; 230 w; 358 m; 377 m; 430 vs; 475 m(sh); 571 w; 597 vw; 762 w; 789 w; 992 w; 1012 w; 1040 w; 1086 s	514,5 нм, 4 мВт	3000 г. до н. э. Также известен как купороривайт.
Лазурит	S^{3-} и S^{2-} в натрийалюмосиликатной матрице $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Sn}$	258 w; 548 vs; 822 w; 1,096 m	514,5 нм, 4 мВт	Минерал (лазурит). Синтетика с.1828 = ультрамарин
Посняките	Основной сульфат меди (II), $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	135 vw; 208 vw; 278 vw; 327 vw; 467 w; 612 w; 983 vs; 1092 vw; 1139 vw	632,8 нм, 3 мВт	Минерал

Примечание. Относительная интенсивность: vw – очень слабая; w – слабая; m – средняя; s – сильная; vs – очень сильная.

Существуют следующие вариации Рамановской спектроскопии для различных направлений исследований:

- *лазерная микроразнозондовая Рамановская спектроскопия*: собирает информацию с небольших образцов с помощью МВС, что позволяет выбирать область, с которой получается Рамановский спектр;

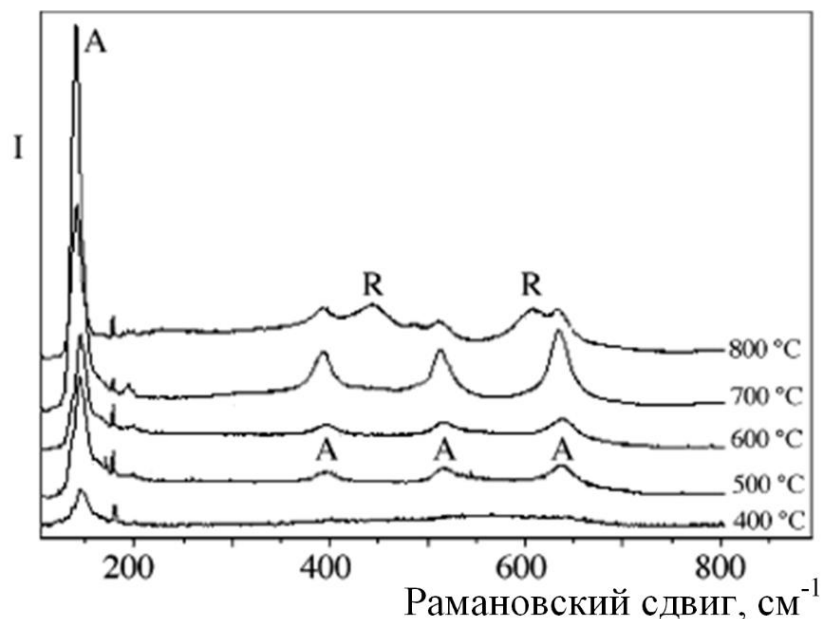


Рис. 1.29. Пример Рамановских спектров пленки TiO_2 , нагретых до разных температур (R – рутил, A – анатаз)

- *поверхностно-усиленное Рамановское рассеяние света (SERS)*: для исследования поверхностей, процессов окисления, катализа и тонких пленок;
- *измерение остаточного напряжения*: рассеяние зависит от локальных напряжений изучаемых структур, которое можно определить в областях диаметром до $0,7 \mu\text{m}$ с помощью Рамановской спектроскопии.

Дифракция с использованием электронных микроскопов

Методы:

- электронная дифракция с выделенной области (SAED) в TEM;
- электронная дифракция в сходящемся пучке (CBED) в TEM;
- дифракция обратного рассеивания электронов (EBSD) в SEM.

Электронная дифракция с выделенной области включает выбор области на образце (фактически изображение области) при помощи апертурной диафрагмы, а затем получение дифракционной картины этой области. Диаметр исследуемой области составляет всего 100 нм. В CBED область дифракции выбирается путем фокусировки электронного луча на небольшой площади образца. Диаметр области фактически может быть меньше, чем элементарная ячейка. На рис. 1.30 сравниваются дифрактограммы SAED и CBED. По положению точек (на SAED) и дисков (на CBED) мы можем получить данные о структуре и ориентации нашего образца. Образцы CBED часто содержат дополнительную тонкую структуру, которая позволяет определить симметрию, например

точечную группу. Ценность CBED заключается в его способности предоставлять информацию о параметрах решетки, толщине образца и локальной кристаллографии в масштабе 10 нм или выше. Мы можем использовать этот метод для изучения изменения полярности на антифазных границах (АФГ) в GaN и AlN, для определения занятости узлов в никель-титанатной шпинели и оценки толщины образца. Последний параметр используется при анализе высоты выступов на поверхностях и при количественной оценке данных рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (XEDS).

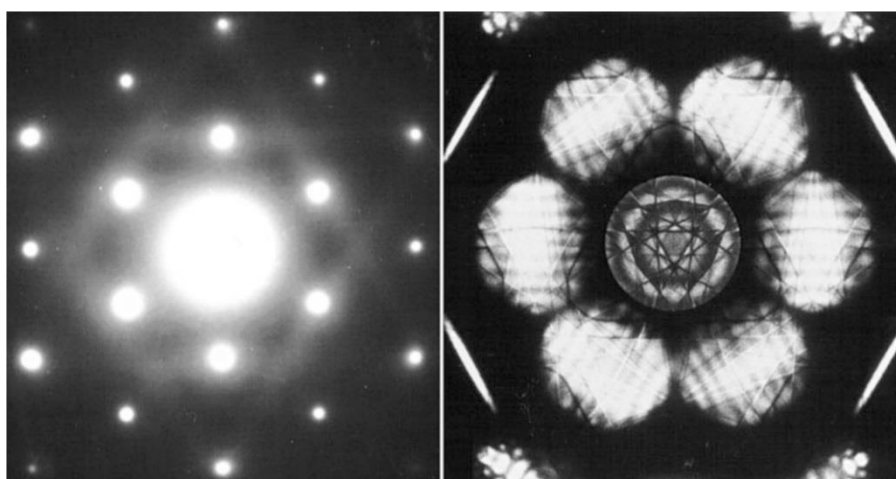


Рис. 1.30. Дифрактограммы ТЕМ, полученные с использованием дифракции на выделенной области и дифракции электронов в сходящемся пучке

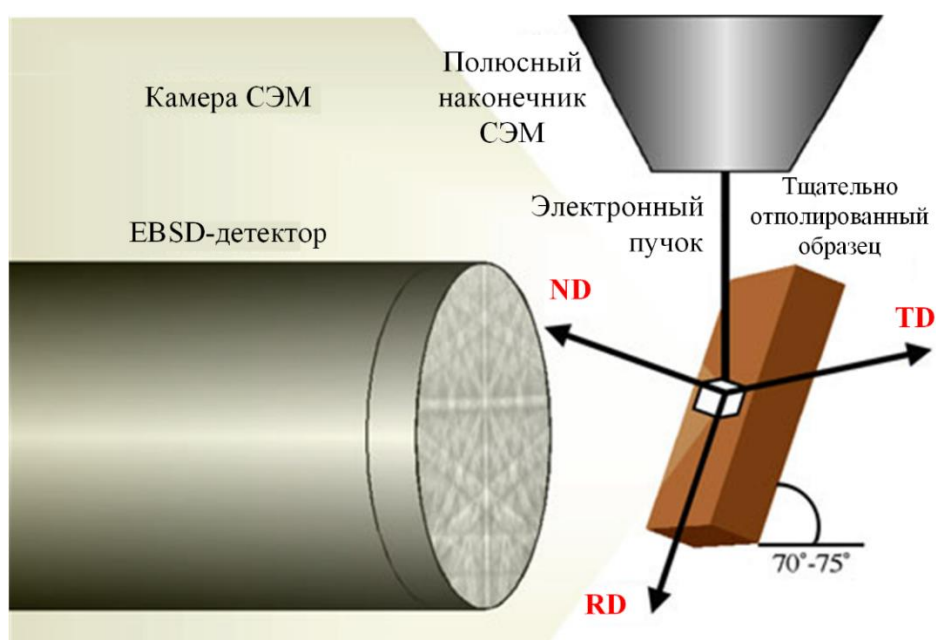


Рис. 1.31. Схема формирования EBSD-дифрактограммы

Способы получения дифракции в SEM могут быть различными, однако самым распространённым является EBSD. Луч проникает в образец и рассеивается обратно; мы можем использовать эти электроны, чтобы сформировать BSE-изображение, или записать фактическую дифракционную картину. Схема системы показана на рис. 1.31 вместе с примером EBSD-дифрактограммы.

Рентгеновская дифрактометрия и базы данных

Рентгеновская дифрактометрия может быть реализована в нескольких разных формах в зависимости от типа оборудования, образца и того, что вы хотите узнать. Большим преимуществом этого метода является то, что не требуется вакуум и что рентгеновские лучи проходят через контейнер до и после взаимодействия с образцом. Например, образец можно нагреть в кварцевой трубке до 1600 °С и исследовать в нагретом состоянии. При использовании синхротрона размер луча и, следовательно, пространственное разрешение возможно уменьшить до ~1 мкм. Можно получить монохроматический луч, что позволит производить изменения энергии, вызванные поглощением.

Одним из наиболее полезных источников информации о кристаллической структуре является файл дифракции порошка (PDF – powder diffraction file). PDF представляет собой набор рентгеновских дифрактограмм порошка в виде таблиц межплоскостных расстояний (d) и соответствующих относительных пиковых интенсивностей. В PDF более 80 000 эталонных файлов, так называемых PDF-карточек.

XRD порошка – это один из наиболее широко используемых методов для определения характеристик материалов. Классические рентгенограммы порошков записывались на фотопленку. Теперь данные представляют в виде графика (известного как дифрактограмма) зависимости интенсивности от угла рассеяния (2θ), как показано на рис. 1.32. Для идентификации пиков обычно используется компьютер, содержащий всю базу данных PDF-карточек. Во многих примерах, которые вы увидите в литературе, идентификация фаз – это то, для чего используется рентгеновская дифрактометрия. Одна только эта способность делает его мощным и незаменимым инструментом для материаловедов. В многофазном материале относительное количество каждой фазы можно определить по площадям пиков.

Рентгеновская дифрактометрия может использоваться для оценки размеров частиц, согласно формуле Шеррера:

$$\Delta\theta \cdot \Delta x = 2\pi,$$

где $\Delta\theta$ – ширина пика (уширение пика на полувысоте); Δx – средний диаметр частиц.

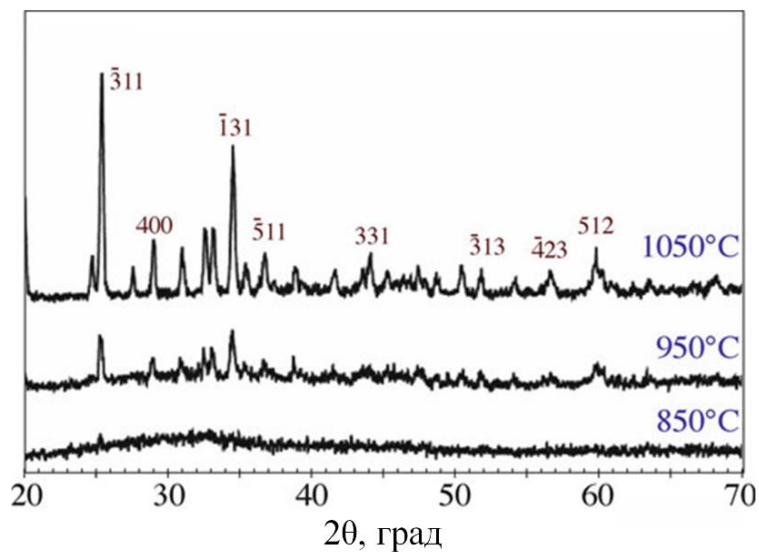


Рис. 1.32. Рентгеновские дифрактограммы смеси оксида кальция и оксида алюминия, снятые при нагреве образца до различных температур

На рис. 1.33 показаны основные компоненты рентгеновского дифрактометра. Важными составляющими являются:

- источник рентгеновского излучения: часто используется источник на основе меди ($\text{CuK}\alpha$ -излучение с длиной волны $\lambda = 0,154184$ нм) из-за его высокой интенсивности;
- образец: обычно это порошок, но его можно прессовать или спекать. Нужно всего несколько миллиграммов;
- детектор, два основных типа: пропорциональные детекторы используют фотоэлектроны, генерируемые в Хе; полупроводниковые детекторы используют электронно-дырочные пары, созданные в p - n -переходах, образованных в кремнии.



Рис. 1.33. Аппарат XRD с указанием расположения источника, образца и детектора (Siemens D5005)

В рентгеновском дифрактометре $\theta/2\theta$ образец и детектор вращаются относительно источника рентгеновского излучения. В качестве альтернативы образец можно удерживать неподвижно, а детектор и источник вращать в противоположных направлениях. Обычная геометрия XRD часто упоминается как геометрия Брэгга–Брентано. Для изучения материалов используется несколько различных геометрий и модификаций.

Тонкопленочный дифрактометр. Основная идея заключается в том, чтобы уменьшить глубину проникновения рентгеновских лучей, что позволит анализировать поверхность за счет уменьшения угла падения луча до $5^\circ \dots 10^\circ$. Можно использовать рентгеновские лучи с большей длиной волны, что также снижает глубину проникновения (переключиться на источник $\text{CuK}\alpha$ излучение с длиной волны $\lambda = 0,229100$ нм). Посредством данной методики исследуют тонкие поликристаллические пленки толщиной до нескольких десятков нанометров.

Микродифрактометр. Коллиматоры размером всего 10 мм используются для получения рентгеновского пятна небольшого размера. Геометрия системы регистрации также отличается от обычного дифрактометра тем, что в ней используется кольцевой детектор, который оцифровывает весь конус дифрагированного излучения.

Высокотемпературная XRD. Образец помещается в кварцевую трубу печи, которую можно нагревать до температуры до 1600°C , часто в различных атмосферах. В основном используется для изучения фазовых изменений и структурных превращений в зависимости от температуры.

Полифигуры. Модификация использует подставку гониометра Эйлера, прикрепленную к дифрактометру, для определения предпочтительной ориентации кристаллов.

Монокристаллическая XRD. Монокристаллический дифрактометр позволяет управлять ориентацией кристалла таким образом, чтобы каждый набор плоскостей можно было перевести в условия дифракции. Рентгеновские лучи обычно обнаруживаются сцинтилляцией. Методика не такая рутинная, как порошковая РФА, и определение кристаллической структуры может занять много дней или даже превратиться в диссертацию.

Метод Лауэ. Дифрагированные лучи создают узор, состоящий из массива пятен. Применяется для ориентирования монокристаллов (с точностью $0,3^\circ \dots 1,0^\circ$) перед резкой и полировкой.

Рассеяние нейтронов

В целом нейтроны взаимодействуют с веществом даже менее сильно, чем рентгеновские лучи. В табл. 1.7 приведены различия между источниками рентгеновского и нейтронного излучения. Как в одном, так и в другом случае встает проблема с фокусировкой излучения, поскольку это не так просто, как, например, для электронов или ионов. В обоих случаях экспериментальная методика основана на измерении интенсивности рассеянного излучения в зависимости от угла рассеяния.

Таблица 1.7

Свойства рентгеновских лучей и нейтронов

Свойство	Рентгеновские лучи	Нейтроны
Длина волны	0,05...0,25 нм	0,01...2,00 нм
Энергия	12,4 кэВ	80 МэВ
Скорость	$3 \cdot 10^8$ м/с	$4 \cdot 10^3$ м/с
Происхождение	рентгеновская трубка; синхротрон	ядерный реактор; импульсный источник линейного ускорителя электронов; импульсный источник протонного расщепления
Детектирование	фотопленка; пропорциональный счетчик; сцинтилляционный счетчик	пропорциональный счетчик $^{10}\text{BF}_3$ или ^3He ; сцинтилляционный счетчик ^6Li

Таблица 1.8

Рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов

Зависимость	Рентгеновские лучи	Нейтроны
Немагнитный атом	рассеиваются электроны	рассеиваются ядра
Зависимость θ	зависит от θ через $f(\theta)$	зависит от длины изотропного рассеяния \bar{b}
Вариация с Z	$F(0) = Z$	\bar{b} зависит от Z
Изменение фазы при рассеянии	π	не всегда π
Изотопная зависимость	нет	\bar{b} зависит от изотопа
Аномальное рассеивание	вблизи края поглощения	вблизи резонанса поглощения
Магнитный атом	без изменений	дополнительное рассеяние (зависит от θ)
Коэффициент поглощения	большое поглощение	поглощение обычно небольшое

Очевидный вопрос: зачем тогда использовать эти методы, когда другие частицы взаимодействуют с образцами сильнее? В случае использования нейтронов есть явное преимущество – у них есть магнитный момент, поэтому они позволяют обнаруживать магнитное упорядо-

чение. Поскольку интенсивность их взаимодействия с веществом невелика, их можно использовать для получения информации о достаточно объемных объектах. Основным применением является измерение остаточных напряжений в материалах в зависимости от глубины. В табл. 1.8 представлено сравнение параметров для XRD и дифракции нейтронов. Нейтронное излучение генерируется несколькими способами, но для каждого требуется реактор. Таким образом, нейтронографические установки, как правило, являются установками национального масштаба.

Методы спектроскопии в электронной микроскопии

Химический состав границ разделов можно исследовать как с помощью XEDS (X-ray energy dispersive spectroscopy), так и с помощью параллельной регистрации спектров потерь энергии электронов (PEELS). С помощью SEM с полевой эмиссионной пушкой можно выполнить гораздо более точный анализ профиля ЭДС (EDS) и обеспечить химический анализ с пространственным разрешением ~ 2 нм. На рис. 1.34 показан типичный спектр XEDS: график интенсивностей в зависимости от энергии рентгеновского излучения.

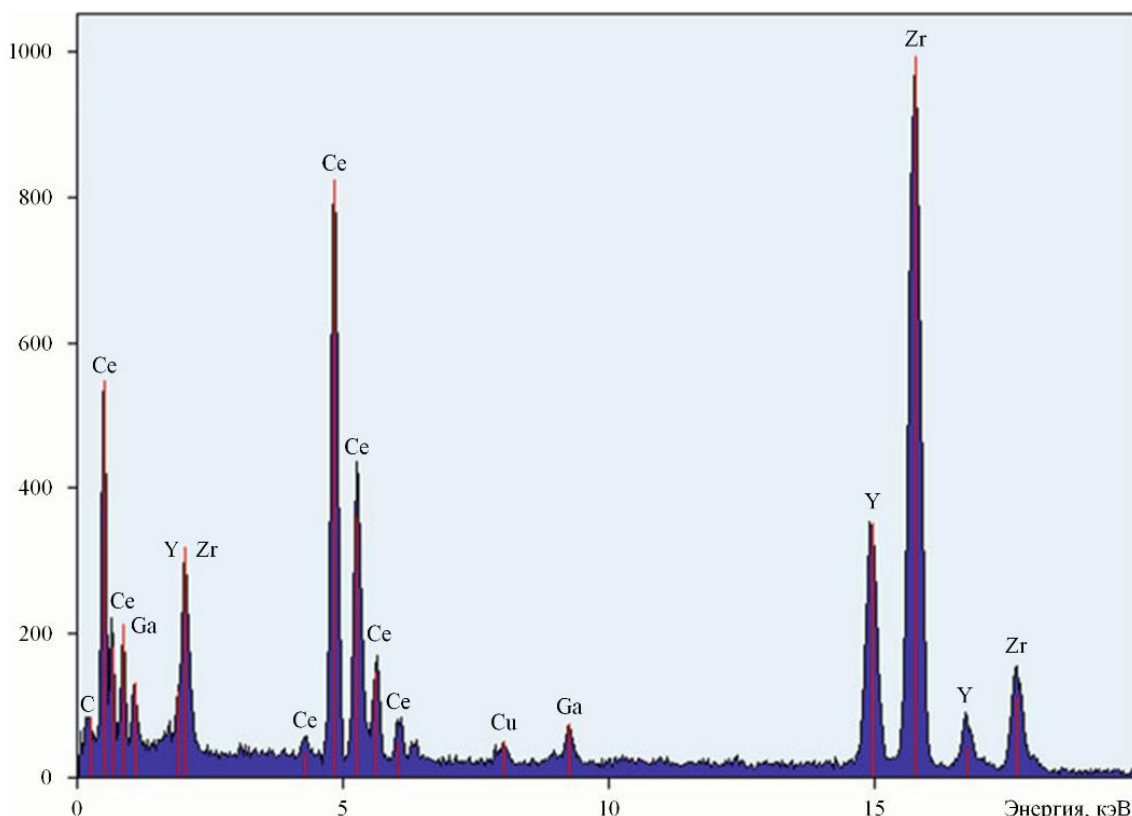


Рис. 1.34. Пример XEDS-спектра образца, содержащего CeO_2 и YSZ в диапазоне до 20 кэВ

Рентгеновские лучи возникают в результате электронных переходов внутри атомов в образце. Переходы, а значит, и пики характерны для конкретных атомов. Легированный кристалл кремния используется для обнаружения рентгеновских лучей, где они вызывают образование электронно-дырочных пар. Разрабатываются новые методы обнаружения рентгеновских лучей, использующие изменение температуры, вызванное рентгеновским излучением; они известны как колориметры.

Электронный спектрометр с дисперсией по длине волны (WDS) позволяет обеспечить точный химический анализ или построение профиля химических элементов на границе раздела. Измеряется длина волны рентгеновского излучения, испускаемого при взаимодействии электронного луча с образцом. WDS более точен, чем XEDS, но в процессе идёт последовательный сбор данных, поэтому он медленнее. Табл. 1.9 сравнивает WDS и XEDS.

Таблица 1.9

Сравнение WDS и XEDS

Фактор	WDS	XEDS	Причина различий
Время для получения полного спектра, мин	25...100	0,5...5,0	Эффективность сбора данных. ЭДС одновременно измеряет весь спектр
Интенсивность на одном пике, cps/нА	1000	10 000	Эффективность сбора
Соотношение пик/фон	1000	50	XEDS собирает ложные рентгеновские лучи и имеет высокий собственный шум
Максимальная интенсивность, cps	100 000	30 000	XEDS считывает все каналы одновременно и уходит в насыщение
Разрешение 0,1...10,0 кэВ, эВ	5...10	150...200 80...100	Теоретически возможный предел в настоящее время. WDS уступает XEDS свыше 25 кэВ (подходящие кристаллы не доступны)
Пределы детектора, весовые части на миллион	50...1000	2000...5000	WDS используется при более высоком токе пучка, меньшее количество перекрывающихся пиков XEDS лучше, если ток ограничен (например, чтобы избежать повреждения луча)
Точность анализа, %	±1...2	±6	Определено экспериментально
Анализ легких элементов, мин. атомный номер	4	4	Оба метода имеют возможность обнаружения легких элементов
Работа с грубой поверхностью	Плохо	Хорошо	XEDS нечувствителен к исходному состоянию поверхности

Спектроскопия потерь энергии электронов (EELS) подсчитывает количество электронов, которые потеряли определенное количество энергии, когда падающий электронный пучок проходит через образец в ходе ТЕМ. Потеря энергии происходит из-за взаимодействия с различными компонентами структуры (фононами и плазмонами) или из-за того, что пучок переводит остовные электроны в другое энергетическое состояние. Таким образом, спектр EELS содержит данные о связях и химическом составе образца. Поскольку размер пучка в ТЕМ можно сделать шириной всего 0,1 нм, то EELS дает строго локализованную информацию, что особенно важно для материалов, где присутствуют элементы с низким Z . На рис. 1.35 показана часть спектра EELS для двух коммерческих абразивов на основе оксида церия.

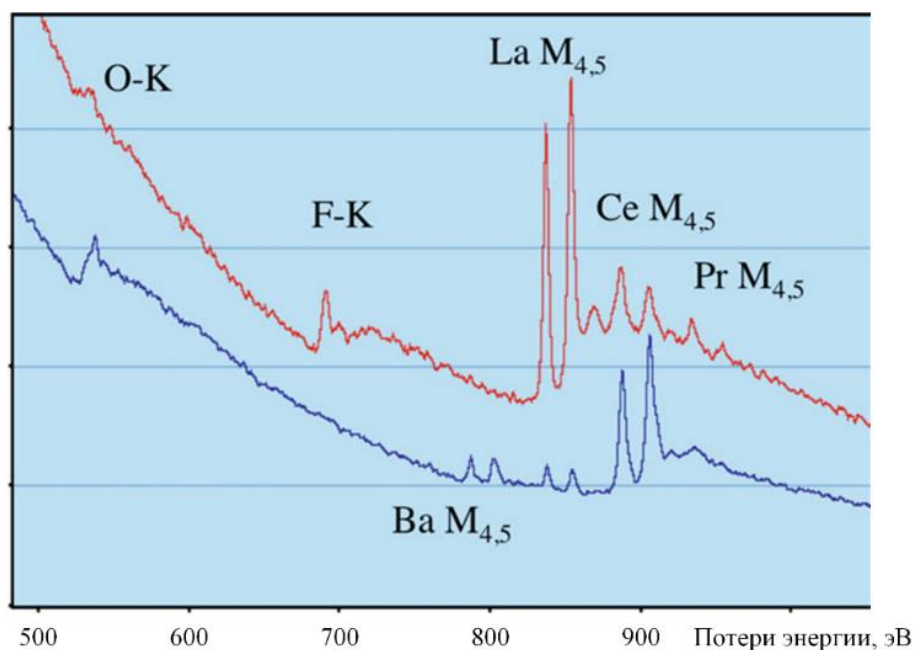


Рис. 1.35. Пример спектров потерь энергии электронов двух коммерческих порошков оксида церия

Тонкую структуру EELS можно сравнить с тонкой структурой рассеяния рентгеновских лучей. EELS используется в специально построенных камерах или в последнее время – в ТЕМ. В ТЕМ у вас есть большое преимущество, поскольку вы знаете, откуда вы получаете спектр – это зависит от конкретного места. Этот метод будет всё больше применяться в связи с широкой доступностью ТЕМ установок с меньшим разбросом энергии.

Термический анализ

Термин «термический анализ» охватывает множество различных методов, позволяющих регистрировать изменения материала в зависимости от температуры нагрева. Термический анализ особенно полезен для исследования процессов разложения и кристаллизации во время получения образцов. На основе этих данных можно определить оптимальные температуры прокаливания. Перечень основных методов термического анализа приведен в табл. 1.10.

Таблица 1.10

Основные термоаналитические методы

Метод	Аббревиатура	Измеряемое свойство
Термогравиметрия	ТГ (ТГА) / TG (TGA)	Масса
Дифференциальный термический анализ	ДТА (DTA)	Разница температур между образцом и эталоном
Дифференциальная сканирующая калориметрия	ДСК (DSC)	Тепло поглощенное или испущенное образцом
Анализ выделившихся газов	АВГ (EGA)	Природа и количество выделившихся газов
Термодилатометрия	ТД (TD)	Размеры
Термомеханический анализ	ТМА (TMA)	Деформация/неколебательная нагрузка
Динамическая термомеханометрия	ДТМ (DMA)	Деформация/колебательная нагрузка
Термомагнитометрия	ТМ (TM)	Относительная магнитная восприимчивость

Два наиболее распространенных метода:

- термогравиметрический анализ (ТГА) – измеряет потерю веса при нагревании;
- дифференциальный термический анализ (ДТА) – измеряет относительные изменения температуры образца во время нагревания.

Эти анализы – ДТА и ТГА – можно проводить отдельно или одновременно. На рис. 1.36 показаны примеры анализа ДТА и ТГА для исходно аморфного порошка Ca_2 по мере его кристаллизации. График ТГА показывает, что при повышении температуры образец теряет вес, и примерно к 600 °С потеря веса завершается. График ДТА показывает, что кристаллизация Ca_2 является экзотермической реакцией.

Методы термического анализа широко используются для изучения способов обработки материалов. Помимо определения процесса разложения и кристаллизации, можно контролировать выгорание органических связующих, обычно добавляемых в порошки перед формованием, и усадку при сушке. Одним из первых применений ДТА было изучение

глинистых минералов. В монтмориллоните положение некоторых катионов может влиять на поведение при дегидратации. Анализ кривых ДТА образцов монтмориллонита, содержащих Li, Na или K, показывает, что присутствие Li стабилизирует воду в процессе гидратации, а для обезвоживания требуются более высокие температуры.

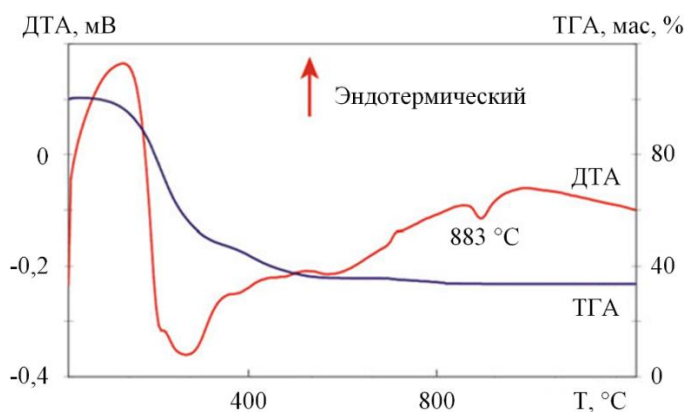


Рис. 1.36. Дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрический анализ (ТГА) в процессе термического нагрева и кристаллизации Ca_2

Таким образом, существует множество различных методов изучения материалов. Выбор того, какой из них использовать, зависит от типа информации, которую мы хотим получить, и от того, насколько ценен наш материал. ТЕМ, например, разрушительна для образца, как и многие другие техники, что может привести к потере исследуемого объекта. Хотя некоторые из описанных нами методов, такие как МВС и SEM, являются универсальными, многие из них доступны только в нескольких местах на Земле. Например, найти ядерные реакторы с фотонными пучками высокой плотностью крайне проблематично, поскольку обычно они находятся на объектах национальных масштаба.

Для полного исследования и изучения материала или процесса требуется применение нескольких методов одновременно. Например, электронная дифракция, полученная в ходе ТЕМ, в сочетании с ИК-Фурье- и Рамановской спектроскопией позволяют однозначно определить, какая полиморфная модификация SiO_2 присутствует в образце. AES предоставляет нам информацию о составе поверхности образца, АСМ – о морфологии поверхности, а RHEED – кристаллографию поверхности.

Из-за возрастающей важности наноматериалов во всех производственных процессах необходима разработка методов с высоким разрешением. Именно необходимость понимания структуры наноматериалов и процессов, происходящих на атомном и молекулярном уровне, приводит к разработке новых приборов для исследования материалов.

2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И НАНОМАТЕРИАЛЫ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКЕ И ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ

Хотя керамика является одним из древнейшим материалов, созданных человеком, ее разработка остается в числе самых перспективных направлений и в современном материаловедении. Использование свойств керамических материалов для создания самых разнообразных изделий обогатило жизнь людей в последние годы. Действительно, невозможно представить себе примеры самых передовых технологий, включая сотовые сети, мобильные устройства, компьютеры, самолеты, электрические системы и автомобили, в которых отсутствует зависимость от керамики и ее свойств. В прошлом технологии получения и обработки керамических материалов, в том числе выбор состава и исходных материалов, условия синтеза, формования и спекания, были ремеслом высокого уровня, практикуемым после многих лет ученичества, когда знания передавались от одного квалифицированного специалиста к другому, как в случае с секретами изготовления фарфора. В первые десятилетия прошлого века это ремесло стало формировать отдельную область материаловедческой науки, что выразилось в работах Нортон и серии книг *Refractories* 1931 г., где были выражены основные идеи формообразования, фазового равновесия, спекания и свойств, которые и сегодня обсуждаются и дополняются в керамическом материаловедении. Следующей основополагающей книгой было «Введение в керамику» Кингери (1960). Это подготовило почву для серии научных прорывов в темах, имеющих центральное значение для понимания поведения керамики. В итоге были достигнуты ошеломляющие успехи в понимании связи микроструктуры, от расположения атомов в кристаллах и границ зерен до конечных свойств, в том числе магнитных и электрических характеристик. Сегодня новые керамические материалы продолжают идентифицироваться и на основе их свойств разрабатываются новые устройства для работы в самых разнообразных отраслях техники.

Согласно Кингери, керамика – это неметаллическое неорганическое твердое вещество. К неметаллическим относится связь: в керамике она преимущественно ковалентная и/или ионная. Керамика всегда является неорганическим твердым веществом, хотя она также может быть основным или второстепенным компонентом композиционных материалов. Несмотря на кажущуюся простоту определения керамики, она обладает специфическими особенностями, отличающими ее от других классов материалов (металлов, полимеров и т. д.) и показывающими ее

важность для современного материаловедения. В данном разделе раскрывается значение керамических материалов как в целом, так и для области электроэнергетики и электротехники. Ввиду сильного влияния на свойства керамического материала условий получения рассмотрены вопросы основных принципов формообразования и соответствующих процессов, происходящих при формообразовании (спекание, рост зерен и фазовые превращения). При этом стоит отметить, что ни один современный текст по материалам не может быть полным без рассмотрения материалов в наномасштабе, поэтому в разделе будет уделено внимание наноматериалам и нанокерамике.

2.1. Керамические материалы и их место в современном материаловедении

Определение керамики

Как ранее отмечалось, керамику обычно отождествляют со «смешанной» связью – комбинацией ковалентной, ионной, а иногда и металлической. Структура включает массивы взаимосвязанных атомов; дискретные молекулы отсутствуют. Эта особенность отличает керамику от молекулярных твердых тел, таких как, например, кристаллы йода (состоящих из дискретных молекул I_2) или парафиновый воск (состоящих из длинноцепочечных молекул алканов). При рассмотрении керамических материалов также исключается лед, который состоит из дискретных молекул H_2O и часто ведет себя так же, как и многие керамики. Большинство керамических материалов представляют собой соединения металлов или металлоидов и неметаллов. Чаще всего это оксиды, нитриды и карбиды. Однако алмаз и графит также часто классифицируются как керамика. Эти формы углерода являются неорганическими в самом основном значении этого термина: они не были получены из живого организма.

В одном из определений говорится, что *«большинство твердых материалов, не являющихся металлом, пластиком или полученным из растений или животных, – это керамика»* [3, с. 4]. Таким образом, все неорганические полупроводники – это керамика. Когда материал плавится, он перестает быть керамикой. С другой стороны, если мы достаточно охладим керамику, она станет сверхпроводником. Все так называемые высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) (те, которые полностью теряют свое электрическое сопротивление при температурах жидкого азота) представляют собой керамику. Сложнее со стеклом, которое используется в окнах и оптических волокнах. Оно соответствует стандартному определению твердого тела: имеет фиксированную фор-

му, но обычно представляет собой переохлажденную жидкость. Это свойство становится при высоких температурах, когда стекло подвергается вязкой деформации. Существует возможность кристаллизовать некоторые виды стекла для изготовления стеклокерамики. Этот процесс называется «керамированием» стекла (т. е. превращением его в керамику). Таким образом, проще выделить керамические материалы с точки зрения того, чем они не являются.

Также невозможно определить керамику с точки зрения конкретных свойств:

- мы не можем сказать, что «*керамика хрупкая*», потому что некоторые претерпевают пластическую деформацию, а некоторые керамические материалы более хрупкие, чем керамика: резиновый шланг при 77 К разбивается от удара молотком;

- мы не можем сказать, что «*керамика – электрический изолятор*», если мы не установим значение ширины запрещенной зоны (E_g), при котором материал не является полупроводником;

- мы не можем сказать, что «*керамика плохо проводит тепло*», потому что у алмаза самая высокая теплопроводность среди всех известных материалов.

Само слово «керамика» происходит от греческого *keramos*, означающего «гончарная глина» и восходящего к санскритскому «гореть». Древние греки использовали слово *keramos* при описании изделий, получаемых путем нагревания глиносодержащих материалов. Этот термин долгое время включал все изделия из обожженной глины, в том числе кирпичи, огнеупоры, санитарно-технические изделия, столовые приборы. Кварцевые огнеупоры были впервые изготовлены в 1822 г. Хотя они не содержали глины, для их изготовления применялся традиционный керамический процесс формования, сушки и обжига. Поэтому термин «керамика», хотя и сохранил свой первоначальный смысл – изделия из глины, стал включать в себя и другие изделия, изготовленные по тому же производственному процессу. Область изучения керамики (более широкая, чем сами материалы) – искусство и технологии изготовления и использования твердых изделий, основным компонентом которых является керамика. Это определение охватывает очистку сырья, изучение и производство соответствующих химических соединений, их преобразование в компоненты, а также изучение структуры, состава и свойств.

Общие свойства керамики

Керамика обычно имеет специфические свойства, связанные с ней, хотя, как уже отмечалось, это может ввести в заблуждение при классификации класса материала. Тем не менее существуют некоторые тенденции в представлениях о том, что такое керамика.

Хрупкость. Это свойство известно из личного опыта каждого человека, например при падении стеклянного стакана или обеденной тарелки. Причиной того, что большинство керамических материалов хрупкие, является смешанная ионно-ковалентная связь, которая удерживает вместе составляющие атомы. При высоких температурах (выше температуры стеклования) стекло перестает быть хрупким и ведет себя как вязкая жидкость. Вот почему изделиям из стекла легко придавать такие замысловатые формы. В целом большая часть керамики становится хрупкой при комнатной температуре, но не обязательно демонстрирует такое поведение при повышенных температурах.

Низкая электро- и теплопроводность. Валентные электроны в керамических материалах не являются свободными, как в металлах. В металлах именно свободные электроны (электронный газ) определяют многие их электрические и тепловые свойства. Алмаз, который ранее был приписан к керамике, обладает самой высокой теплопроводностью среди всех известных материалов. В данном случае механизм проводимости обусловлен не электронами, а фононами. Керамика также может иметь высокую электропроводность, как, например, оксидная керамика ReO_3 имеет электропроводность при комнатной температуре, аналогичную электропроводности Cu . Смешанный оксид $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ является ВТСП; он имеет нулевое удельное сопротивление ниже 92 К. Это два примера, которые противоречат общепринятому мнению о низкой электропроводности керамики.

Прочность на сжатие. Керамика прочнее на сжатие, чем на растяжение, тогда как металлы имеют сравнимую прочность на растяжение и сжатие. Это различие важно, когда мы используем керамические компоненты для несущих конструкций. Необходимо учитывать распределение напряжений в керамике, чтобы убедиться, что они являются сжимающими. Важный пример – проектирование бетонных мостов, где бетон должен поддерживаться в сжатом состоянии. Керамика обычно имеет низкую ударную вязкость, хотя в составе композитов это свойство в композиты может значительно улучшить.

Химическая стойкость. Большое количество керамических материалов устойчиво как в агрессивных химических, так и в термических средах. Стекло Pyrex широко применяется в химических лабораториях

именно потому, что оно устойчиво ко многим агрессивным химическим веществам, стабильно при высоких температурах (оно не размягчается до 1100 К) и устойчиво к тепловому удару из-за низкого коэффициента теплового расширения ($33 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Оно также широко используется при изготовлении посуды для выпечки.

Прозрачность. Многие керамики прозрачны, потому что они имеют большое значение E_g . Примеры включают сапфировые крышки часов, драгоценные камни и оптические волокна. Стеклянные оптические волокна имеют процент пропускания $> 96 \text{ %/км}$. Металлы прозрачны для видимого света только тогда, когда они очень тонкие ($< 0,1 \text{ мм}$).

Хотя всегда можно найти хотя бы одну керамику с нетипичным поведением. Свойства, которые мы здесь упомянули, во многих случаях отличаются от свойств металлов и полимеров.

Типы керамических материалов и их применение

Согласно упомянутому определению, керамикой может быть названо достаточно большое количество материалов. Области использования этих материалов разнообразны: от кирпича и плитки до электронных и магнитных компонентов. Эти приложения используют широкий спектр свойств керамических материалов. Некоторые из этих свойств перечислены в табл. 2.1 вместе с примерами конкретных керамических материалов и областей их применения. Каждая из этих областей будет рассмотрена более подробно позже. Функции керамических изделий зависят от их химического состава и микроструктуры, определяющих их свойства. Взаимосвязь между структурой и свойствами является ключевым элементом материаловедения и инженерной науки.

Помимо разделения керамики по свойствам и применению, ее также принято классифицировать на традиционную или усовершенствованную:

- традиционная керамика включает крупногабаритные изделия, такие как кирпичи и плитка, унитазы (белая посуда) и гончарные изделия;
- усовершенствованная керамика – это новые материалы, такие как материалы для лазеров, пьезоэлектрическая керамика и материалы для динамических запоминающих устройств с произвольным доступом (DRAMs). Среди прочего, такая керамика часто производится в небольших количествах по более высоким ценам.

Есть и другие характеристики, которые разделяют эти категории. Традиционная керамика обычно основана на глине и кремнеземе. Иногда существует тенденция приравнивать традиционную керамику к низким технологиям, однако сегодня часто для ее производства используются передовые технологии.

Таблица 2.1

Свойства и примеры применений керамических материалов

Свойства	Материал	Применения
Электрические	$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Проводящий компонент в толсто пленочных резисторах
	Легированный ZrO_2	Электролит в твердооксидных топливных элементах
	Оксид индия-олова (ИТО)	Прозрачный электрод
	SiC	Элементы печи для резистивного нагрева
	YBaCuO_7	Сверхпроводящие квантовые интерференционные устройства (СКВИДы)
	SnO_2	Электроды для электрических стекловаренных печей
Диэлектрические	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Изолятор свечи зажигания
	$\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ (PZT)	Пьезоэлектрический датчик, микронасосы
	SiO_2	Печные кирпичи
	$(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$	Динамическая память с произвольным доступом (DRAMs)
	$\text{MgNb}_2\text{O}_9\text{Pb}_3$ (PMN)	Микроконденсаторы
Магнитные	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Магнитные ленты для записи
	$\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Сердечники трансформаторов в тональных телефонах
	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Постоянные магниты в громкоговорителях
	$\text{Y}_{2,66}\text{Gd}_{0,34}\text{Fe}_{4,22}\text{Al}_{0,68}\text{Mn}_{0,09}\text{O}_{12}$	Радиолокационные фазовращатели
Оптические	Легированный SiO_2	Оптические волокна
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Прозрачные корпуса уличных фонарей
	Легированный ZrSiO_4	Керамическая краска
	Легированный $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}$	Флуоресцентные экраны для электронных микроскопов
	$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_z\text{Ti}_{1-z})_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLZT)	Тонкопленочные оптические переключатели
	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, легированный Nd	Твердотельные лазеры
Механические	TiN	Износостойкие покрытия
	SiC	Абразивы для полировки
	Алмаз	Инструменты для резки
	Si_3N_4	Компоненты двигателя
	Al_2O_3	Бедренные имплантаты
Тепловые	SiO_2	Тепловая изоляция для космических шаттлов
	Al_2O_3 и AlN	Корпус для интегральных схем
	Литий-алюмосиликатная стеклокерамика	Опоры для зеркал телескопа
	Стекло Pyrex	Лабораторная и кухонная посуда

Конкуренция среди производителей привела к тому, что переработка стала более эффективной и рентабельной. Используются сложные инструменты и механизмы, которые могут сочетаться с компьютерным управлением процессом.

Усовершенствованную керамику также называют «специальной», «технической» или «инженерной» керамикой. Она обладает превосходными механическими свойствами, устойчивостью к коррозии/окислению или электрическими, оптическими и/или магнитными свойствами. В то время как традиционная керамика на основе глины применялась более 25 000 лет, передовая керамика, как правило, была разработана только в течение последних 100 лет.

На рис. 2.1 сравниваются традиционная и передовая керамика с точки зрения типа исходного сырья, процессов формирования и придания формы, а также методов, используемых для определения характеристик.

Ранок керамических материалов

Сегодня керамика – это многомиллиардная отрасль. Мировые продажи достигают около 100 миллиардов долларов в год; только рынок США составляет более 35 миллиардов долларов в год. Общее распределение продаж по отрасли выглядит следующим образом:

- 55 % – стекло;
- 17 % – усовершенствованная керамика;
- 10 % – белая посуда;
- 9 % – фарфоровая эмаль;
- 7 % – огнеупоры;
- 2 % – структурная глина.

В США продажи строительной глины в виде кирпичей составляют 160 миллионов долларов в месяц. Однако в финансовом отношении на рынке керамики явно доминирует стекло. Основная сфера применения стекла – изготовление окон. Мировой спрос на листовое стекло составляет около 40 миллиардов квадратных футов на сумму более 40 миллиардов долларов. Усовершенствованная керамика составляет второй по величине сектор промышленности. Более половины этого сектора приходится на электрическую и электронную керамику и керамические корпуса:

- 36 % – конденсаторы/подложки/корпусы;
- 12 % – электротехнический фарфор;
- 8 % – инженерная керамика;
- 8 % – оптические волокна;
- 36 % – другая электротехническая/электронная керамика.

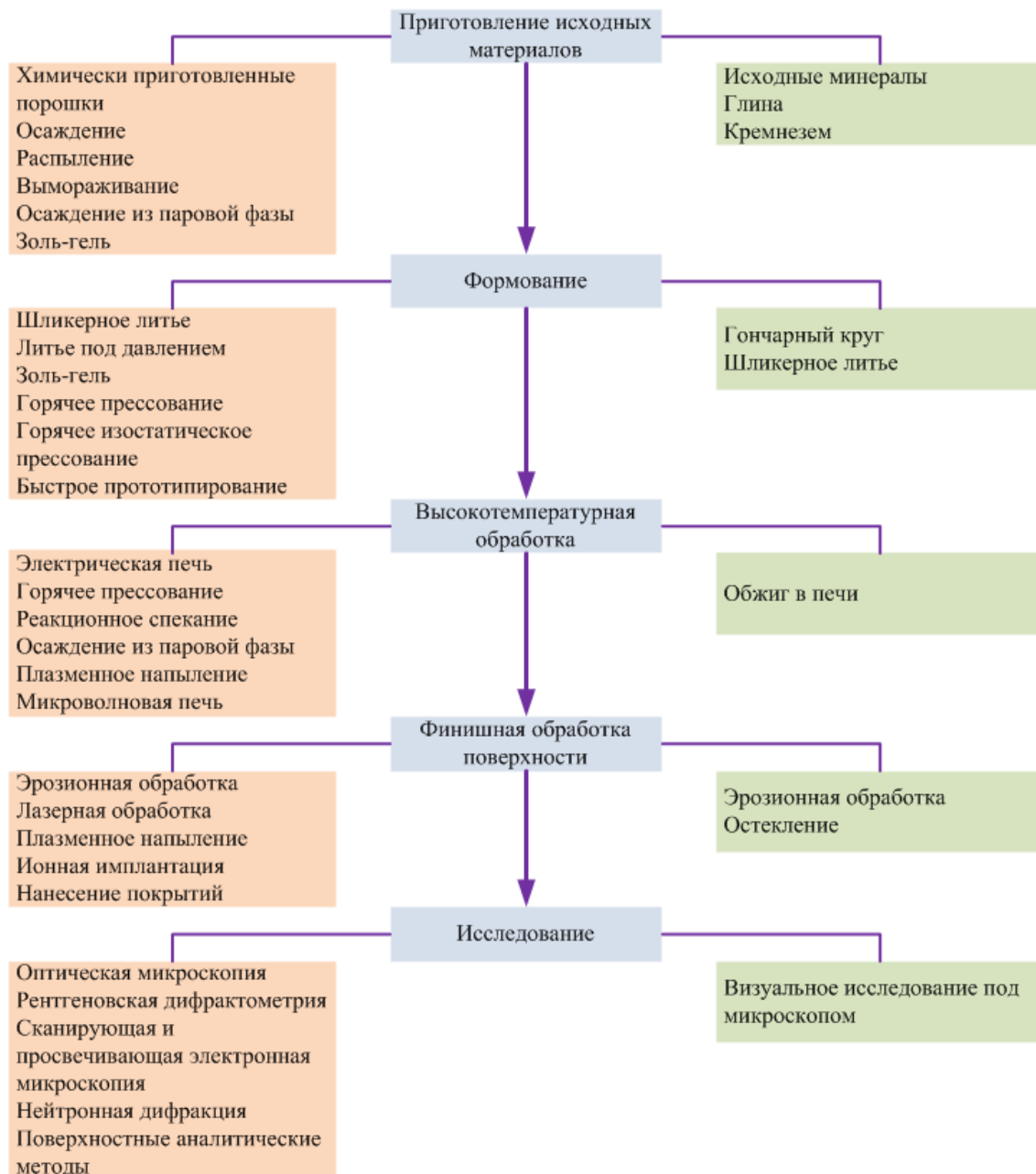


Рис. 2.1. Сравнение различных аспектов традиционной и усовершенствованной керамики

Высокотемпературные керамические сверхпроводники, которые относятся к категории усовершенствованной керамики, в настоящее время составляют менее 1 % рынка современной керамики. Сегодня они составляют менее 1 % рынка современной керамики. Однако прогнозируется их значительный рост из-за их более широкого использования в микроволновых фильтрах и резонаторах. Инженерная керамика, также называемая конструкционной керамикой, включает в себя износостойкие компоненты, такие как штампы, сопла и подшипники. Биокерамика

(например, керамические и стеклокерамические имплантаты и зубные коронки) занимает около 20 % рынка.

Продажи бытовой техники, включая сантехнику (например, унитазы, раковины) и посуду (тарелки, чашки), составляют около 10 % всего рынка керамики. Самый большой сегмент рынка бытовой техники, на долю которого приходится около 40 %, – напольная и настенная плитка.

Фарфоровая эмаль – это керамическое покрытие, наносимое на многие стальные приборы, такие как кухонные плиты, стиральные машины и сушилки, а также на электрические изоляторы. Фарфоровые эмали имеют гораздо более широкое применение как для внутренней, так и для наружной облицовки зданий, например, на станциях метро.

Более 50 % огнеупоров потребляется сталелитейной промышленностью. Крупнейшими странами-производителями стали являются Китай, Япония и США. Изделия из конструкционной глины включают кирпичи, канализационные трубы и кровельную черепицу. Это крупносерийные изделия с низкой себестоимостью.

Важнейшие проблемы будущего

Хотя стекло доминирует на мировом рынке керамики, наиболее значительный рост приходится на усовершенствованную керамику. Существует много ключевых вопросов, которые необходимо решить для поддержания этого роста и расширения областей применения усовершенствованной керамики.

Конструкционная керамика включает нитрид кремния (Si_3N_4), карбид кремния (SiC), диоксид циркония (ZrO_2), карбид бора (B_4C) и оксид алюминия (Al_2O_3). Они используются в таких приложениях, как режущие инструменты, износостойкие компоненты, теплообменники и детали двигателей. Соответствующими свойствами конструкционной керамики являются высокая твердость, низкая плотность, механическая прочность при высоких температурах, сопротивление ползучести, коррозионная стойкость и химическая инертность. Для расширения применения конструкционной керамики необходимо решить три ключевых вопроса:

- снижение себестоимости конечного продукта;
- повышение надежности;
- повышение воспроизводимости.

Электротехническая керамика включает титанат бария (BaTiO_3), оксид цинка (ZnO), цирконат-титанат свинца [$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$], нитрид алюминия (AlN) и ВТСП. Они используются в таких разнообразных приложениях, как конденсаторные диэлектрики, варисторы, микроэлектромеханические системы (МЭМС), подложки и корпуса для интегральных схем.

Есть много задач на будущее:

- интеграция с существующей полупроводниковой технологией;
- улучшение обработки;
- повышение совместимости с другими материалами.

Биокерамика используется в организме человека. Реакция этих материалов варьируется от почти инертных до биоактивных и рассасывающихся. Почти инертная биокерамика включает оксид алюминия (Al_2O_3) и диоксид циркония (ZrO_2). Биоактивная керамика включает гидроксипатит и некоторые специальные рецептуры стекла и стеклокерамики. Трикальцийфосфат, который растворяется в организме, является примером рассасывающейся биокерамики.

Три вопроса будут определять будущий прогресс:

- соответствие механических свойств тканям человека;
- повышение надежности;
- улучшение методов обработки.

Покрyтия и пленки обычно применяются для изменения свойств поверхности материала (например, биоактивное покрытие, нанесенное на поверхность биоинертного имплантата). Это актуально и по экономическим причинам: мы можем захотеть нанести покрытие из дорогого материала на более дешевую подложку, а не делать компонент полностью из более дорогого материала. Примером может служить нанесение алмазного покрытия на режущий инструмент. В некоторых случаях мы используем пленки или покрытия просто потому, что в такой форме материал работает лучше. Примером могут служить транспортные свойства тонких пленок ВТСП, которые лучше, чем у материала в объемном виде.

Необходимо решить некоторые вопросы:

- понимание процесса и механизмов осаждения и роста пленки;
- улучшение адгезии пленки/подложки;
- повышение воспроизводимости.

Композиты могут включать керамику в качестве фазы матрицы и/или армирующей фазы. Цель создания композита – отобразить комбинацию предпочтительных характеристик каждого из компонентов. Когда керамика содержит армирующую фазу, например в композитах с металлической матрицей, результатом обычно является повышение прочности, сопротивления ползучести и износостойкости.

Необходимо решить три вопроса:

- снижение затрат на обработку;
- разработка совместимых комбинаций материалов (например, согласование коэффициентов теплового расширения);
- понимание интерфейсов.

Нанокерамика либо в некоторых случаях уже хорошо зарекомендовала себя, либо находится на ранней стадии своего развития. Например, нанодисперсные керамические материалы широко применяются в косметических продуктах и имеют решающее значение во многих каталитических применениях. Использование нанокерамики в топливных элементах (ТЭ), покрытиях и других устройствах, напротив, часто является совершенно новым.

Есть три основные проблемы, связанные с нанодисперсными керамическими материалами:

- способы их получения;
- их прямая интеграция в устройства посредством подходов «сверху вниз» или «снизу вверх»;
- обеспечение того, чтобы они не оказывали негативного влияния на общество.

Связь микроструктуры, обработки и применения

Область материаловедения и инженерной науки часто определяется взаимосвязью четырех тем: синтез и обработка; структура и состав; характеристики; производительность. Чтобы понять поведение и свойства любого материала, необходимо понять его структуру. Структуру можно рассматривать на нескольких уровнях, каждый из которых влияет на конечное поведение. На самом тонком уровне находится электронная конфигурация, которая влияет на такие свойства, как цвет, электрическая проводимость и магнитное поведение. Расположение электронов в атоме влияет на то, как он будет связываться с другим атомом; а это, в свою очередь, влияет на кристаллическую структуру.

Также необходимо учитывать расположение атомов или ионов в материале. Кристаллическая керамика имеет правильное расположение атомов, тогда как в некристаллической или аморфной керамике (например, в оксидных стеклах) дальний порядок отсутствует. Однако локально мы можем идентифицировать подобные многогранники. Такие материалы часто ведут себя иначе, чем их кристаллические аналоги. Необходимо учитывать не только совершенные кристаллические решетки и идеальные структуры, но и наличие структурных дефектов, неизбежных во всех материалах, даже аморфных. Примеры таких дефектов включают примесные атомы и дислокации.

Поликристаллическая керамика имеет структуру, состоящую из множества зерен. Размер, форма и ориентация зерен играют ключевую роль во многих макроскопических свойствах этих материалов (например, в их механической прочности). В большинстве керамик присут-

ствуется более одной фазы, каждая из которых имеет свою структуру, состав и свойства. Контроль типа, размера, распределения и количества этих фаз в материале позволяет контролировать его свойства. Микроструктура керамики часто является результатом способа ее обработки. Например, горячепрессованная керамика часто имеет очень мало пор, в отличие от материалов, спеченных традиционными методами.

Взаимосвязь между структурой, обработкой и свойствами очевидна. Она проиллюстрирована здесь пятью примерами:

1. Прочность поликристаллической керамики зависит от размера зерна через уравнение Холла–Петча. По мере уменьшения размера зерна прочность увеличивается. Размер зерна определяется размером исходных частиц порошка и способом их консолидации. Границы зерен в поликристаллической керамике также важны. В этом случае прочность зависит от того, является ли материал чистым, содержит ли он вторую фазу или поры или содержит только стекловидную фазу по границам зерен. Для нанокерамики связь не всегда очевидна.

2. Прозрачная или полупрозрачная керамика требует ограничения рассеяния света порами и частицами второй фазы. Уменьшение пористости может быть достигнуто горячим прессованием для обеспечения высокой плотности продукта. Этот подход использовался для изготовления прозрачной поляризованной керамики из цирконата-титаната свинца и лантана (PLZT) для электрооптических применений, таких как защитные очки для применения боевыми пилотами.

3. Теплопроводность коммерчески доступных поликристаллов AlN обычно ниже предсказываемых значений из-за присутствия примесей (в основном кислорода), рассеивающих фононы. Добавление оксидов редкоземельных или щелочных металлов (например, Y_2O_3 и CaO соответственно) может снизить содержание кислорода. Эти оксиды смешивают с порошком AlN перед формованием.

4. Мягкие ферриты (например, $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$) содержатся в ряде устройств, таких как отклоняющая система, перемещающая электронный пучок в телевизионной трубке. Проницаемость мягких ферритов зависит от размера зерна. Предпочтительны крупные бездефектные зерна, потому что нужны подвижные доменные стенки. Дефекты и границы зерен закрепляют доменные стенки и затрудняют достижение намагниченности насыщения.

5. Керамика из оксида алюминия входит в состав электрических изоляторов из-за их высокого удельного электрического сопротивления и низкой диэлектрической проницаемости. Для большинства применений чистый оксид алюминия не используется. Вместо этого глинозем смешивается с силикатами, чтобы снизить температуру спекания.

Эти материалы известны как оксиды алюминия с пониженным содержанием щелочи и содержат стеклообразную силикатную фазу между зернами оксида алюминия. Глинозем с пониженным содержанием щелочи обычно обладает большей проводимостью (более низкое удельное сопротивление), чем чистый глинозем. Глинозем с пониженным содержанием алюминия (содержащий 95 % Al_2O_3) применяется в свечах зажигания.

2.2. Применение керамических материалов в электротехнике

Керамика демонстрирует самый широкий диапазон электрических свойств среди всех классов материалов. С одной стороны, есть высокотемпературные сверхпроводники, которые не обладают сопротивлением электрическому току. С другой стороны, существуют электрические изоляторы. Керамические сверхпроводники еще находятся в процессе разработки, поэтому пока не оправдали многих ожиданий и рекомендаций для полезных приложений. В то же время изоляционная керамика уже применяется для ряда критических приложений, таких как корпуса интегральных схем. Без изоляционной керамики развитие мощных персональных компьютеров не было бы таким стремительным. Между этими двумя крайностями есть керамика, которая ведет себя очень похоже на металл, и полупроводники, которые являются керамикой. Керамика с металлоподобной проводимостью используется в качестве электродов и в толстопленочных резисторах. Полупроводники (например, SiC) важны для высокотемпературной электроники. Ниже будет приведено объяснение причин, почему керамика демонстрирует такой широкий диапазон электрических свойств.

В некоторых керамических материалах единственными частицами, которые перемещаются под действием приложенного электрического поля, являются ионы. Обычно движение ионов медленное, однако в классе керамики, называемой проводниками быстрых ионов, они могут двигаться очень быстро. В кубическом оксиде циркония диффузия ионов кислорода при высокой температуре происходит особенно быстро, потому эта керамика используется в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах. Именно топливные элементы становятся ключевым направлением энергетической отрасли в XXI в.

Ниже приводится описание механизмов проводимости в керамике и рассматриваются некоторые конкретные приложения, в том числе одно из самых интересных достижений в области керамики – высокотемпературные сверхпроводники.

Керамика как электрический проводник

Керамику обычно считают электрическим изолятором, и действительно многие керамические материалы таковыми являются. С момента начала применения электричества необходимо было иметь хорошие электрические изоляторы для изоляции токоведущих проводов. Развитие электротехнической промышленности и, в частности, использование электрического телеграфа потребовали огромного количества фарфоровых изоляторов для телеграфных столбов. С 1888 г. для той же цели стали использовать керамику на основе стеатита. Сегодня керамика незаменима при обеспечении изоляции на опорах линий электропередач.

Факт того, что одни материалы являются электрическими проводниками, а другие – изоляторами, был обнаружен в XVIII в. Хотя исторически изоляционные свойства керамики часто были одним из ее наиболее важных свойств, многие керамические материалы на самом деле являются очень хорошими электрическими проводниками, а некоторые даже сверхпроводниками. Керамика демонстрирует самый широкий диапазон электрических свойств среди всех классов материалов. Значения электропроводности керамики варьируются в огромном диапазоне значений – более 24 порядков! (как показано на рис. 2.2).

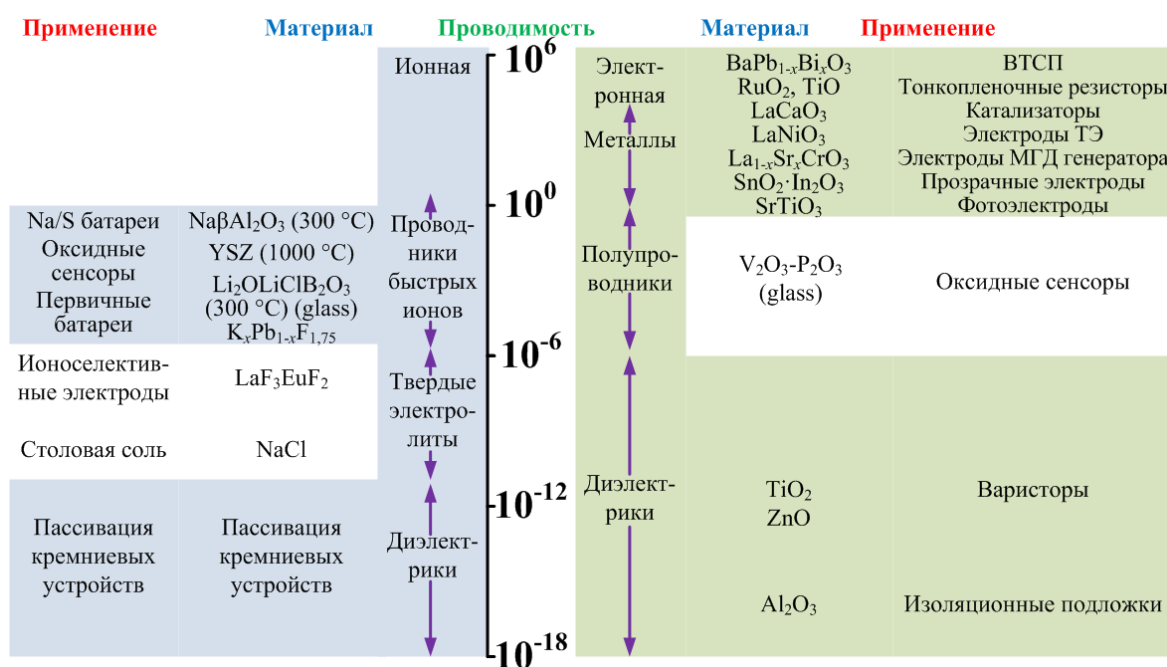


Рис. 2.2. Диапазон электропроводности керамики

Применение керамики с высокой электропроводностью

Общая особенность металлов и керамики с металлическим типом проводимости – электропроводность $\sigma = 10^4$ См/м. Керамика с металлической проводимостью имеет множество применений. Это, прежде всего, резисторы и электроды.

Резисторы. Большинство резисторов должны удовлетворять следующим требованиям по значению сопротивления и малому температурному коэффициенту электрического сопротивления (ТКС). Компоненты с сопротивлением R в диапазоне $10^3 \dots 10^8$ Ом составляют основу современной электроники. Они изготовлены из электропроводящей керамики с электропроводностью σ в диапазоне $10^5 \dots 10^6$ См/м. Сопротивление не является внутренним свойством материала. На него влияет конфигурация образца (т. е. его толщина и длина). Соотношение между R и σ следующее:

$$R = \frac{l}{\sigma A},$$

где A – площадь поперечного сечения образца, перпендикулярного направлению тока; l – расстояние между двумя точками, в которых измеряется напряжение. Для изготовления резистора 10^5 Ом длиной 10 см из материала с $\sigma = 10^6$ См/м потребуется площадь поперечного сечения $A = 10^{-12}$ м². Применение полосы с поперечным сечением 1 мм² возможно, но обычно экономически невыгодно. Существует два метода изготовления компонентов с высоким сопротивлением из керамики:

- 1) увеличить соотношение размеров (длины к ширине) проводящего слоя путем формирования пути тока;
- 2) смешать проводящую фазу с фазой с высоким сопротивлением.

В тонкопленочных резисторах обычно используется первый подход. Например, тонкие пленки (толщиной ~10 нм) оксида индия и олова (ИТО) наносят на стеклянные или иногда стеатитовые подложки путем распыления или химического осаждения из паровой фазы (CVD). После осаждения на пленки наносится рисунок для достижения большого соотношения сторон. Если подложка имеет форму стержня, в пленке прорезается спиральная канавка.

Толстопленочные резисторы изготавливаются путем разбавления проводящего оксида электрическим изолятором, например стеклом. В качестве проводящего компонента широко применяют диоксид рутения (RuO_2) и смешанные оксиды металлов, содержащие рутений (например, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$). Эти оксиды имеют σ в диапазоне $10^5 \dots 10^6$ См/м. Стекло обычно представляет собой боросиликат свинца с типичным составом (в весовых процентах) $52\text{PbO}-35\text{SiO}_2-10\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Al}_2\text{O}_3$. Конечная

толщина резистора после обработки составляет 10...15 мкм. Резисторы обычно дают высокое сопротивление и отрицательный ТКС для низких концентраций проводящего компонента и низкое сопротивление и положительный ТКС для высоких концентраций. Такое поведение является результатом комбинации положительного ТКС проводящих частиц и отрицательного ТКС областей между ними. Распределение проводящих частиц и контакт между ними также определяют сопротивление осаждаемой пленки. Окончательные значения сопротивления получают либо пескоструйной обработкой, когда толщина пленки уменьшается, либо лазерной подгонкой для увеличения эффективной длины резистора. Эти процедуры должны выполняться после обжига резистора, но до нанесения защитного покрытия (глазури).

Электроды. Керамика с высокой σ используется в качестве электродов в ряде приложений:

- топливные элементы;
- датчики влажности;
- дисплеи.

В данном случае важными являются следующие особенности керамики:

- *Температурная стабильность.* LaCrO_3 был разработан в 1960-х гг. для электродов в магнетогидродинамических (МГД) генераторах, где электрод должен был выдерживать температуры до 2000 °С и агрессивную калиевую атмосферу в генераторе. LaCrO_3 имеет температуру плавления 2500 °С и $\sigma = 100 \text{ См/м}$ при 1400 °С. МГД-генераторы в настоящее время менее интересны, но LaCrO_3 продолжают применять теперь уже в качестве электрода в твердооксидных топливных элементах. LaCrO_3 имеет структуру перовскита.

- *Пористость.* В датчиках влажности и газа электрод должен быть электропроводным, иметь пористое покрытие (чтобы пары могли достигать датчика) и быть стабильным в среде измерения. RuO_2 используется в качестве электрода в датчиках влажности. Одним из примеров чувствительного элемента является твердый раствор TiO_2 в MgCr_2O_4 . Этот тип датчика используется в микроволновых печах, где он обнаруживает стремительное повышение влажности, соответствующее началу приготовления пищи. Падение ρ происходит при воздействии на керамику влажной атмосферы в результате диссоциации молекул воды ($2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$). Другими сходными материалами для датчиков влажности являются $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$, $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-LiZnVO}_4$ и $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$.

- *Прозрачность.* Для применений, где требуется прозрачный электрод, металлы совершенно не подходят. Металлы из-за их очень малого E_g могут поглощать все длины волн видимого света и в результате не-

прозрачны в видимой части электромагнитного спектра. Только металлические слои <1 мкм прозрачны. Керамика, входящая в состав прозрачного электрода, представляет собой оксид индия-олова (ИТО). Типичный состав электрода: $90\text{In}_2\text{O}_3-10\text{SnO}_2$. Прозрачные электроды важны для многих электрооптических устройств, жидкокристаллических дисплеев (ЖК-дисплеев), светоизлучающих диодов (LED) и солнечных элементов.

Полупроводниковая керамика

Полупроводники имеют малое значение ширины запрещенной зоны E_g , как показано на рис. 2.3. В полупроводниках σ пропорционально количеству электронов и дырок.

В общем случае в керамике могут образовываться свободные электроны и дырки тремя способами:

- возбуждение через запрещенную зону (собственные полупроводники);
- введение примесей/добавок (примесные полупроводники);
- отклонения от стехиометрии (нестехиометрические полупроводники).

Большинство оксидных полупроводников либо легируются для создания внешних дефектов, либо отжигаются в условиях, в которых они становятся нестехиометрическими.

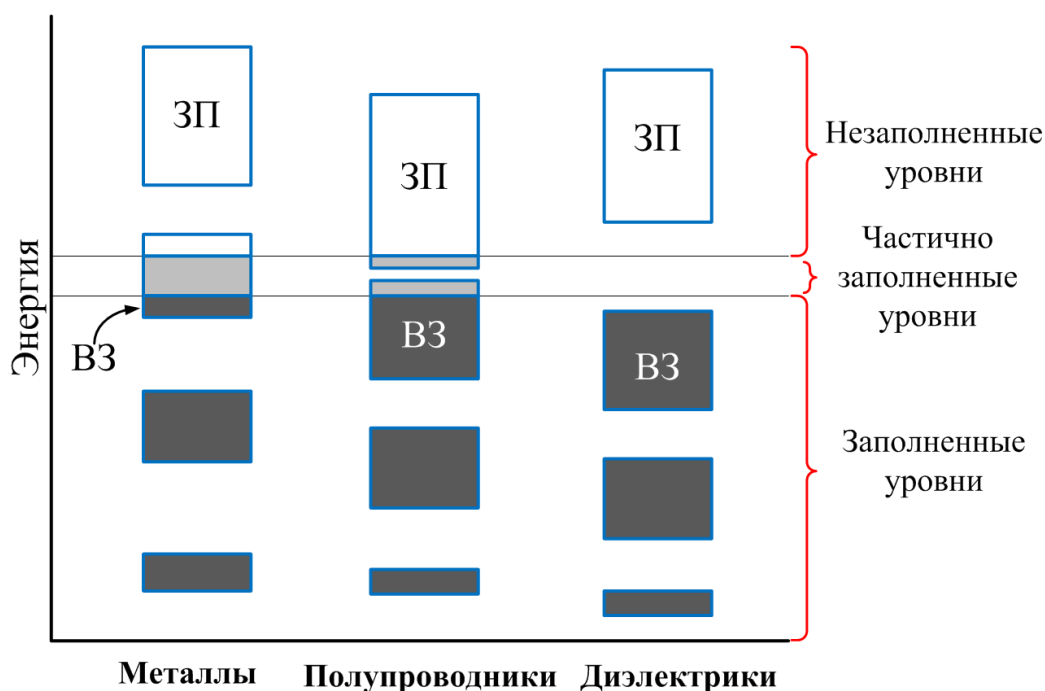


Рис. 2.3. Электронные энергетические зоны в твердых телах: ВЗ – валентная зона, ЗП – зона проводимости

Собственная проводимость многих чистых оксидных полупроводников, как правило, очень низкая из-за их большой E_g по сравнению с Si и GaAs. Чтобы проиллюстрировать этот момент, сравним проводимости при комнатной температуре Cu_2O (полупроводниковая керамика $E_g = 2,1$ эВ) и GaAs (полупроводник III–V группы $E_g = 1,4$ эВ).

В наиболее широко распространенных приложениях для полупроводников используется внешний материал. Вся индустрия электронных материалов построена на легированном кремнии. Однако есть приложения, для которых требуются собственные полупроводники. Одним из таких приложений являются детекторы рентгеновского излучения в просвечивающих и сканирующих электронных микроскопах для химического анализа. К сожалению, получить чистый кремний практически невозможно. Даже кремний электронного качества содержит небольшое количество бора (примесь *p*-типа). Чтобы создать «внутренний» материал, добавляется легирующая примесь, которая создает избыток электронов, которые объединяются с дырками, образованными остаточным бором. Процесс включает диффузию атомов лития в полупроводник. Ионизация лития производит электроны, которые рекомбинируют с дырками. При этом можно производить кристаллы германия гораздо более высокой чистоты, и в некоторых случаях используются собственные Ge-детекторы.

Примесный полупроводник содержит примеси, которые либо присутствуют случайно, либо, как это чаще всего бывает, были намеренно добавлены. Влияние этих примесей на диаграмму энергетических зон заключается в том, что они вводят дополнительные энергетические уровни в запрещенную зону, как показано на рис. 2.4. Эти новые энергетические уровни часто находятся близко к краям энергетических зон.

Если уровень примеси находится чуть выше валентной зоны, примесь является «акцептором», поскольку она принимает электроны, оставляя дырки в валентной зоне. Если примесь поставляет электроны в зону проводимости, она является «донором», и уровень находится чуть ниже дна зоны проводимости. Если примесь действует как донор электронов, полупроводник известен как полупроводник *n*-типа, потому что в таком случае электроны (или отрицательно заряженные частицы) – основные носители заряда. Если примесь действует как акцептор электронов, полупроводник известен как полупроводник *p*-типа, потому что дырки (или положительно заряженные частицы) действуют как основные носители заряда.

При низких температурах количество носителей заряда определяется энергиями ионизации донора и акцептора. При достаточно высоких температурах достигается полная ионизация примесей и плотности но-

сителей перестают зависеть от температуры. Эта область называется областью «истощения» или «насыщения». При еще более высоких температурах тепловой энергии достаточно, чтобы возбудить электроны через запрещенную зону, и материал ведет себя как собственный полупроводник.

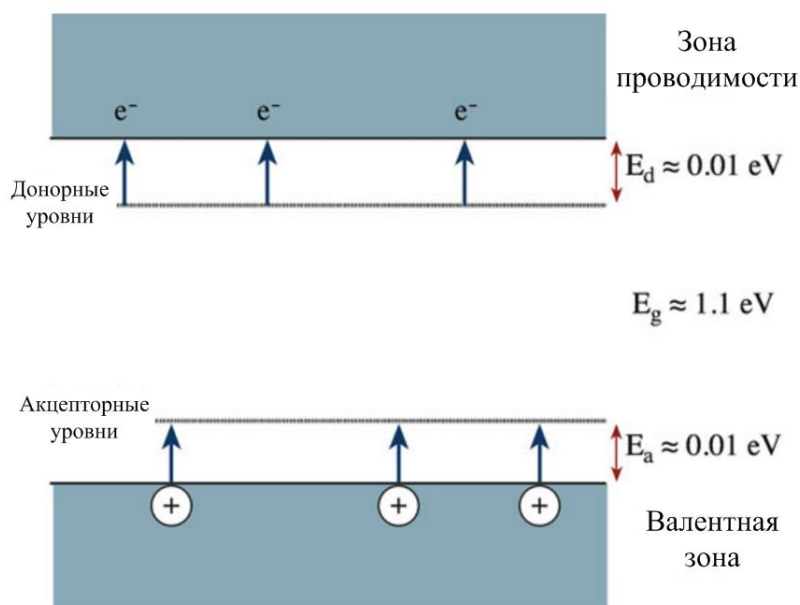


Рис. 2.4. Влияние легирования на зонную структуру

Нестехиометрические полупроводники очень похожи на примесные полупроводники, и их действительно можно рассматривать вместе. Основное отличие состоит в том, что электронные дефекты возникают не из-за примесных атомов, а в результате изменения стехиометрии кристалла. В данном случае используются те же обозначения – «*n*-тип» и «*p*-тип» для описания основных носителей заряда. Таким образом, дефект добавляет уровни в запрещенную зону, которые приводят к повышенным уровням проводимости, особенно при комнатной температуре и ниже.

Варисторы

Керамические варисторы применяются в электрической цепи в качестве защиты от больших импульсов напряжения (т. е. как стабилизаторы напряжения). Они особенно важны для защиты микроэлектронных устройств. Оксид цинка ZnO является наиболее широко используемым и важным материалом для варисторов.

В нормальных условиях работы через варистор протекает небольшой ток. Если напряжение поднимается выше некоторого порогового значения (как, например, в результате всплеска напряжения в источнике

питания), большой ток протекает через варистор на землю, прежде чем он может повредить цепь. Чтобы работать таким образом, варистор должен иметь сильно нелинейную зависимость ВАХ, как показано на рис. 2.5, которая проявляется в следующих особенностях:

- при низком приложенном напряжении варистор ведет себя «омически» (т. е. имеет место линейная зависимость ВАХ);
- когда приложенное напряжение достигает порогового значения, известного как напряжение пробоя, протекает большой ток, подчиняющийся степенному закону.

$$I \propto V^\alpha.$$

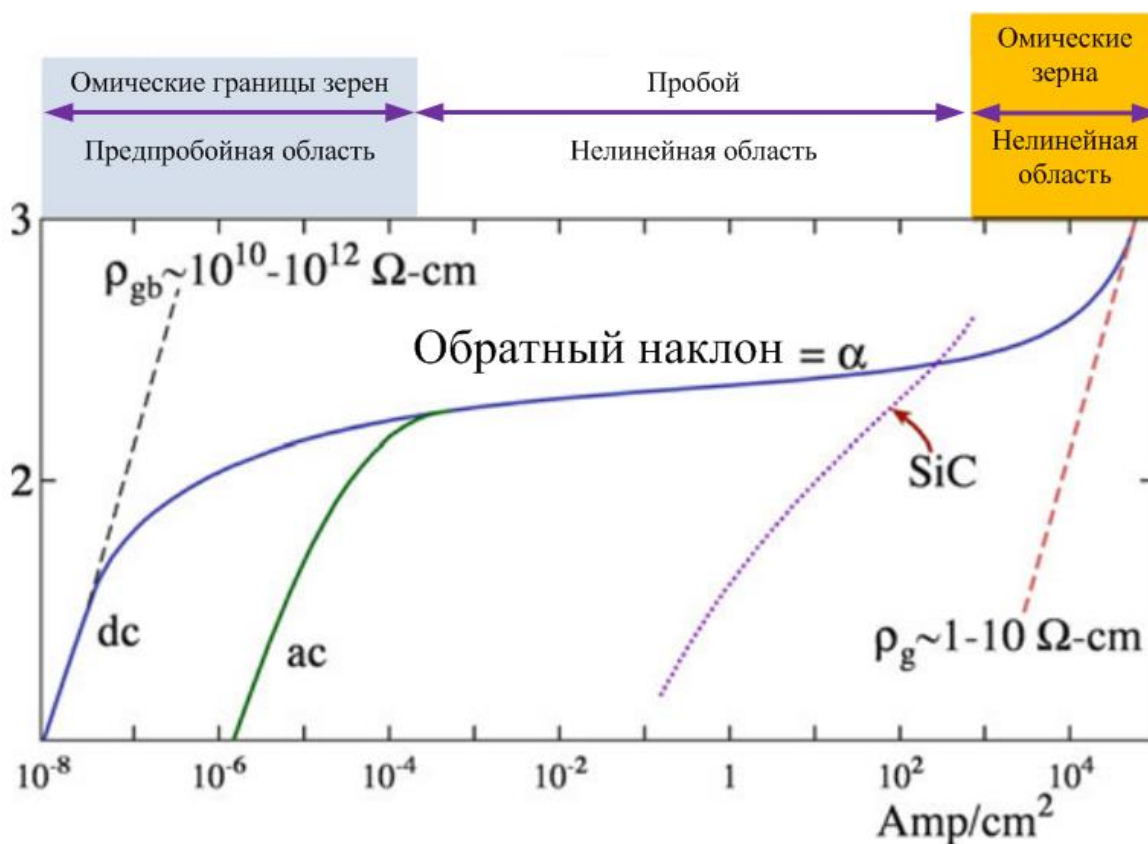


Рис. 2.5. Типичные вольт-амперные характеристики (ВАХ) для варистора ZnO

Показатель степени α используется как показатель качества для варистора и может достигать 70 для ZnO, хотя более типичны значения в диапазоне 25...45. Для SiC $\alpha \sim 5$.

Микроструктура варистора ZnO определяет его работу. Зерна диаметром около 15...20 нм разделены богатой висмутом межзерновой пленкой, толщина которой варьируется от 1 нм до 1 мкм, как показано на рис. 2.6, а. Действие варистора основано на появлении области истоще-

ния, сформированной по обе стороны от межзеренной пленки. Для объяснения поведения варистора используется подход, очень похожий на тот, что описывает работу барьеров Шоттки в переходах «металл–полупроводник».

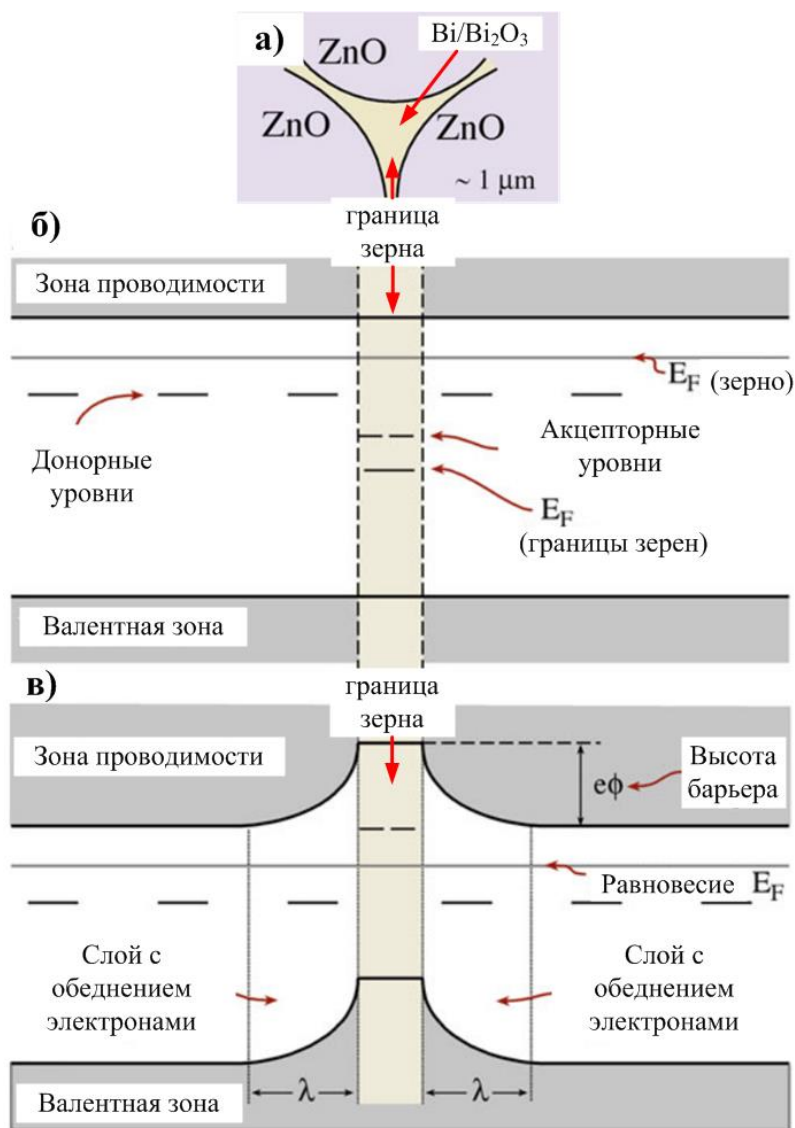


Рис. 2.6. ZnO-варистор: структура (б) и предполагаемая зонная диаграмма для двух зерен ZnO, разделенных границами (б, в)

На рис. 2.6, б, показана диаграмма уровней энергии для двух зерен ZnO, разделенных межзеренной пленкой. Висмут, который отделяет границы зерен ZnO, приводит к образованию акцепторных уровней. Способ, которым примеси висмута создают эти центры, не совсем понятен, но, возможно, они стабилизируют акцепторные дефекты, такие как вакансии Zn на границе зерен. В состоянии равновесия уровни Ферми по обе стороны от границы должны выровняться, как показано на

рис. 2.6, в. Это необходимо, потому что в равновесии вероятность занятости любого квантового уровня не должна зависеть от положения. Когда это происходит, зона проводимости и валентная зона изгибаются, что приводит к возникновению энергетического барьера (высота $e\phi$) на границе зерна. Электроны зоны проводимости должны преодолеть этот энергетический барьер, чтобы возникла проводимость. Когда на варистор подается потенциал, размер энергетического барьера уменьшается. Проводимость обеспечивается термической активацией электронов через барьер (в слабых полях) или туннелированием (в сильных полях). При напряжении пробоя энергетический барьер равен нулю и происходит значительное увеличение электропроводности.

Пробой варистора обратим, и если приложенное напряжение снижается ниже значения пробоя, варистор возвращается к омическому режиму. Напряжение пробоя обычно находится в диапазоне от десятков до сотен вольт.

В части областей применения монокристаллические кремниевые диоды (лавинные или стабилитроны) используются только для низковольтных приложений, варисторы ZnO – для низковольтных и высоковольтных.

Термисторы

Термочувствительные резисторы (термисторы) имеют высокие значения ТКС, возникающие по одному из следующих механизмов:

1. Возбуждение через запрещенную зону – поведение в рамках собственной проводимости полупроводника, приводящее к экспоненциальному уменьшению ρ в широком диапазоне температур (отрицательный ТКС).

2. Структурно-фазовое превращение, вызывающее переход от полупроводникового поведения к металлическому, вызывающее значительное уменьшение ρ в небольшом диапазоне температур (отрицательный ТКС).

3. Изменение проводимости границ зерен, приводящее к большому увеличению ρ в малом интервале температур (положительный ТКС).

В полупроводниках (например, SiC), где ожидается появление отрицательного ТКС, ρ зависит от температуры T в соответствии с формулой:

$$\rho(T) = \rho_{\infty} \exp(B / T).$$

где ρ_{∞} практически не зависит от температуры; B – константа, связанная с энергией, необходимой для возбуждения электронов в зоне проводимости.

Дифференцируя, можно получить выражение для ТКС α :

$$\alpha_R = d\rho / \rho dT = -B / T^2,$$

где α_R обычно выражается либо в процентах изменения удельного сопротивления (например, 3 % K^{-1}), либо в единицах изменений на миллион на градус изменения температуры (ppm/ $^{\circ}C$).

Материалы с отрицательным ТКС используются во многих приложениях либо для измерения температуры, либо для реагирования на изменения температуры. Одним из применений являются датчики температуры для измерения температуры охлаждающей воды в автомобильном двигателе.

Поведение материалов с положительным ТКС сильно отличается от материалов с отрицательным ТКС. Коммерческие устройства с положительным ТКС основаны на изменениях, связанных с сегнетоэлектрической температурой Кюри (θ_c). Типичное поведение РТС показано на рис. 2.7. В областях *AB* и *CD* материал демонстрирует поведение NTC, но при температуре Кюри (θ_c) наблюдается большое положительное изменение ρ .

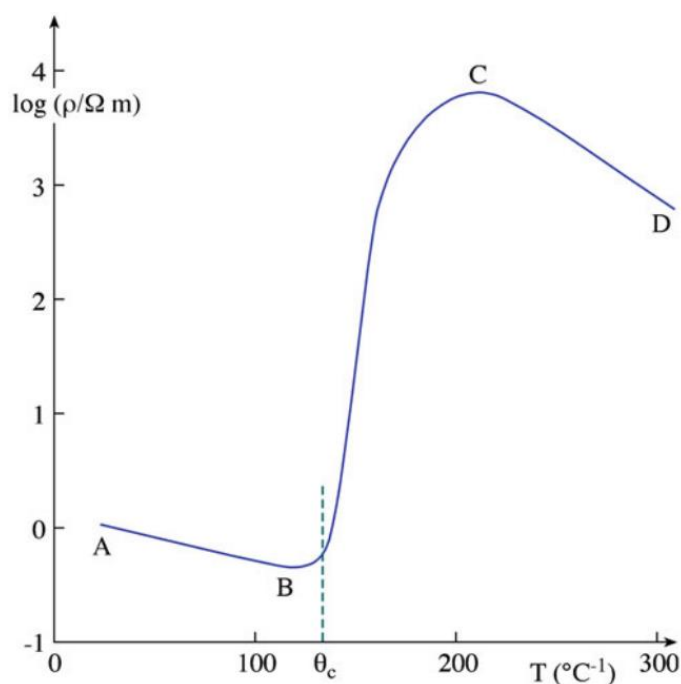


Рис. 2.7. Типичные характеристики материала термистора с положительным ТКС

Поликристаллический $BaTiO_3$, легированный лантаном (BLT), является примером материала с положительным ТКС. Эффект связан с границами зерен и не наблюдается в монокристаллах. На границах зерен существует потенциальный барьер, препятствующий движению электрона от одного зерна к соседнему (очень похоже на то, что вызывает межзеренная пленка в ZnO).

Широкозонные полупроводники

Полупроводники с широкой запрещенной зоной относятся к материалам с шириной запрещенной зоны около 2...5 эВ. В настоящее время одним из наиболее интересных широкозонных полупроводников является карбид кремния SiC, имеющий ширину запрещенной зоны $E_g = 2,4...5,1$ эВ. Эти материалы важны, поскольку их можно использовать при гораздо более высоких температурах, чем Si или GaAs. Это связано с тем, что термическая генерация электронно-дырочных пар намного ниже. SiC существует в нескольких различных поли типах, каждый из которых имеет разные свойства, как показано в табл. 2.2.

Проводники на быстрых ионах

Движение ионов может внести большой вклад в проводимость, особенно если материал имеет большое значение E_g . Проводимость, возникающая в результате миграции ионов, важна для некоторых видов керамики. Это также основной механизм проводимости в ионных солях, таких как галогениды.

Таблица 2.2

Ширина запрещенной зоны разных поли типов SiC

E_g , эВ	3С	6Н	4Н	2Н
Прямой переход	5,14	4,40	4,60	4,46
Непрямой переход:				
• экспериментально	2,39	3,00	3,26	3,35
• теоретически	2,40	2,40	2,80	3,35

Факторы, которые способствуют ионной подвижности:

- размер иона: легче переместить маленький ион, чем большой;
- заряд иона: сильно заряженный ион поляризует и поляризуется ионами противоположного заряда, когда проходит мимо них;
- геометрия решетки: некоторые структуры содержат каналы, облегчающие движение ионов; большое количество вакантных узлов решетки повышает ионную проводимость.

Материалы, демонстрирующие исключительно высокую ионную проводимость, называются *проводниками с быстрыми ионами* или «сверхионными» проводниками. Их электропроводность сравнима с проводимостью растворов электролитов, но все же низка по сравнению с металлической электронной проводимостью.

Есть два важных типа проводников быстрых ионов:

1. β -оксиды алюминия (например, нестехиометрические алюминаты):

- $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (β -оксид алюминия);

- $\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ (β' -оксид алюминия);
- $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (β'' -оксид алюминия).

Все они имеют слоистую структуру, состоящую из блоков шпинели плотноупакованных ионов O^{2-} с Al^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических междуузлиях. Плоскости, содержащие ионы Na^+ и O^{2-} , разделяют блоки шпинели. Именно в этих плоскостях высока подвижность ионов Na^+ . Проводимость сильно анизотропна; она высока в пределах плоскостей, содержащих Na^+ , и пренебрежимо мала в перпендикулярном направлении.

2. Кубический стабилизированный диоксид циркония, обычно стабилизированный CaO или Y_2O_3 .

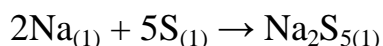
Эти материалы имеют числа переноса ионов кислорода, очень близкие к 1,0. Чтобы понять, как они способны проводить крупные ионы кислорода, необходимо рассмотреть их дефектную структуру. Правильный состав оксида со структурой флюорита будет MO_2 . Добавление CaO к ZrO_2 , например, снижает соотношение кислорода к металлу ниже 2,0, и формула оксида становится $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. Ионы Ca^{2+} замещают ионы Zr^{4+} , и в итоге появляются компенсирующие кислородные вакансии. Для каждого замещающего Ca^{2+} должна быть создана одна анионная вакансия. В результате этого огромного количества дефектов значительно увеличивается коэффициент диффузии кислорода – до такой степени, что этот материал становится очень быстрым проводником ионов кислорода.

Стабильные керамические материалы, обладающие полностью ионной проводимостью, могут использоваться в качестве твердотельных электролитов. Двумя примерами являются Na-S -батарея и твердооксидный топливный элемент.

Батареи

Аккумуляторная батарея работает по принципу гальванического элемента: производство электричества осуществляется посредством химической реакции. Материалы, участвующие в реакции, образуют электроды, и реакция происходит при прохождении ионов через электролит. Процесс образования ионов во время химической реакции включает перенос электронов к электродам или от них. В гальваническом элементе им не разрешается проходить через электролит, а они должны перемещаться по внешней цепи, движимой разностью потенциалов, создаваемой между электродами. Именно движение электрона по внешней цепи позволяет выполнять работы.

β -оксид алюминия используется в качестве электролита в Na–S-батареях с высокой плотностью энергии. Концепция батареи, основанной на реакции Na и S, была впервые предложена в 1967 г. как альтернатива обычной свинцово-кислотной батарее. Na и S разделены мембраной из β -оксида алюминия, обычно имеющей форму тонкостенной трубки с закрытым концом, как показано на рис. 2.8. Удобно размещать S внутри трубки из β -оксида алюминия, потому что керамика имеет гораздо более высокую коррозионную стойкость, чем внешний корпус из мягкой стали. При подключении к внешней цепи Na отдает электроны, образуя ионы Na^+ . Они диффундируют через β -оксид алюминия, реагируя с S с образованием сульфида в соответствии с реакцией



При перезарядке происходит обратная реакция. Батарея работает при температуре около $300\text{ }^\circ\text{C}$ с Na и S в жидком состоянии. Реакция в батарее является экзотермической с большим выделением энергии, и тепло, необходимое для поддержания рабочей температуры батареи, легко обеспечивается самой реакцией.

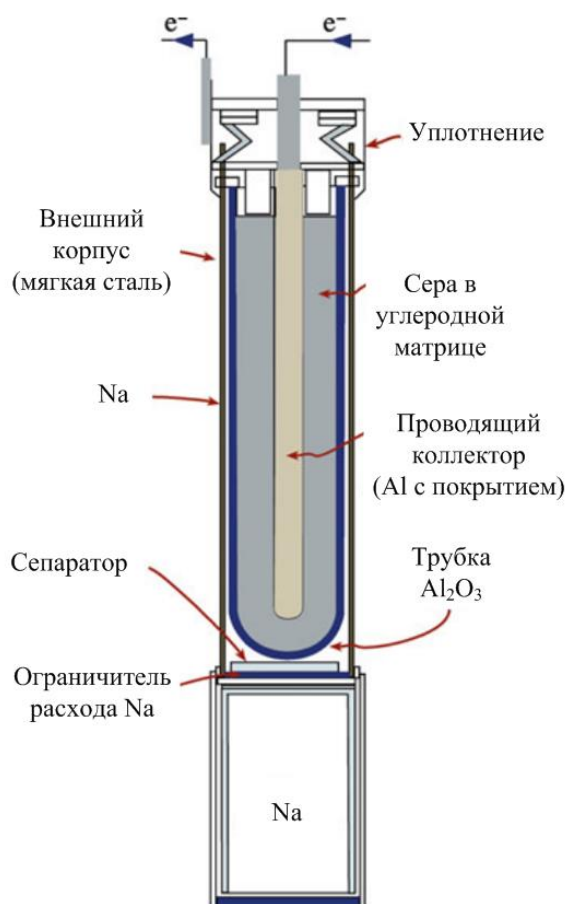


Рис. 2.8. Устройство Na–S-батареи

Несмотря на то, что компания Ford Motor установила указанный тип батареи в серии тестовых автомобилей, недостатки Na–S-батареи, не в последнюю очередь ее стоимость (~50 000 долларов каждая), ограничивали ее применение в электромобилях. Другое приложение батарей Na–S, связано с космическими кораблями. Поскольку системы электропитания составляют основную часть веса космического корабля, а батареи, как правило, являются самым большим компонентом системы питания, крайне важно повысить эффективность используемых батарей.

Эффективность батареи оценивается удельной энергией или ватт-часами выходной энергии на килограмм веса батареи (Вт·ч/кг). Значения для нескольких батарей приведены в табл. 2.3. В 1996 г. Na–S-батарея прошла летные испытания во время полета космического корабля «Шаттл». Хотя стоимость для космических кораблей не такая проблема, как для автомобилей, при применении Na–S-батарей все еще существуют технологические проблемы. Одной из таких задач является изготовление подходящей оболочки. Стальные контейнеры, даже с защитными покрытиями, могут легко помяться или поцарапаться, что приведет к коррозии и быстрому выходу из строя.

Таблица 2.3

Сравнение эффективности различных батарей

Тип	Эффективность (Вт·ч/кг)
Никель-кадмий (Ni–Cd)	7...50
Никель-металлогидрид (Ni–H)	20...100
Натрий-сера (Na–S)	75...200

Современный интерес к все более широкому использованию энергии, вырабатываемой из возобновляемых источников (например, ветра, солнца), и уравниванию спроса и предложения в «умной сети», снова актуализировал направление Na–S-батарей из-за их показателей производительности. Рассматривается, прежде всего, вариант их использования в качестве технологии накопления энергии. Теоретическая энергия применения Na–S-батареи составляет ~800 Вт·ч/кг, что выше фактических значений, достигнутых на сегодняшний день. Высокая энергоэффективность и хороший срок службы также делают Na–S-батареи более привлекательными, чем многочисленные альтернативы. Министерство энергетики США недавно инвестировало более 7 миллионов долларов в технологию Na–S-аккумуляторов в рамках своей программы Advanced Research Projects Agency-Energy (ARPA-E).

Другими примерами использования керамических материалов в аккумуляторах являются: катоды из HgO в Hg-батареи, катоды из гидра-

тированного NiO (NiOOH·H₂O) в Ni–Cd-батарее, катоды из MnO в литиевой батарее.

Топливные элементы

Топливный элемент – еще один пример гальванического элемента – поставляет электрическую энергию так же, как аккумуляторная батарея. Существенная разница между двумя типами элементов заключается в том, что электроды топливного элемента не изнашиваются химически. Следовательно, если топливный элемент питается постоянным запасом топлива, он непрерывно поставляет электрическую энергию. Топливом является водород или источник, богатый водородом (например, метанол, муравьиная кислота).

Первый практический топливный элемент был разработан в 1950-х гг. в Кембриджском университете в Соединенном Королевстве. В состав ячейки входили никелевые электроды и щелочной электролит. Пратт и Уитни дополнительно модифицировали щелочной топливный элемент (так его называли в 1960-х гг.) для программы NASA «Аполлон». Камеры использовались для обеспечения астронавтов бортовой электроэнергией и питьевой водой. Щелочные топливные элементы оказались успешными, но были на порядок дороже для наземных применений и требовали для работы чистого водорода и кислорода. Сегодня топливные элементы являются одной из ведущих тем исследований, цель которых состоит в снижении зависимости от ископаемого топлива и связанных с этим проблем глобального потепления.

Существует два типа топливных элементов, основанных на керамике:

- топливные элементы на расплаве карбоната (РКТЭ);
- твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ).

Основное различие между этими двумя типами заключается в электролите. В РКТЭ используется расплавленный карбонат, иммобилизованный в пористую матрицу LiAlO₂. В состав ТОТЭ входит керамическая мембрана из кубического стабилизированного оксида циркония. Иллюстрация работы ТОТЭ показана на рис. 2.9.

Реакции в топливном элементе:

- катод: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
- анод: $2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$
- общая реакция: $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$

Один топливный элемент обеспечивает постоянное напряжение <1 В. Если требуются более высокие напряжения, топливные элементы должны быть соединены друг с другом последовательно. В промышленных масштабах можно достичь напряжения до ~200 В. Образую-

щий ток пропорционален площади, на которой происходит реакция. Лучшие в настоящее время топливные элементы обеспечивают максимальную плотность тока $0,5 \dots 2,0 \text{ А/см}^2$.

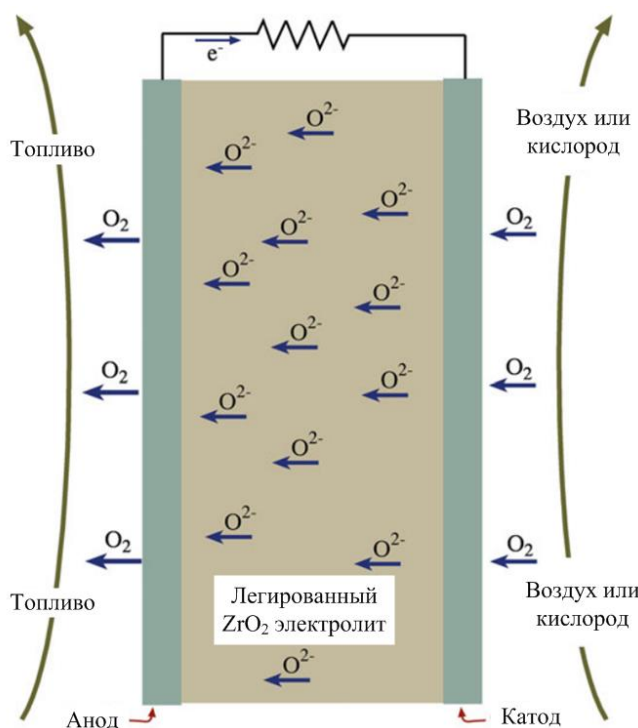


Рис. 2.9. Принцип работы твердооксидного топливного элемента с использованием кубического оксида циркония

РКТЭ и ТОТЭ могут быть изготовлены путем совмещения отдельных плоских топливных элементов в сборки, точно так же, как конструкция оригинального Вольтова столба. Для ТОТЭ мощностью $5 \dots 200 \text{ кВт}$, использующих керамические пластины, требуются площадь $150 \dots 300 \text{ мм}^2$. Это требование представляет собой проблему, поскольку трудно изготовить большие, тонкие, плоские и плотные пластины из керамики. Компания Siemens-Westinghouse разработала альтернативную трубчатую конструкцию. Недостатком трубчатой конструкции является ее высокая тепловая инерция и длительное время прогрева.

Топливные элементы обладают значительными преимуществами по сравнению со многими другими источниками энергии:

- низкий уровень шума;
- низкие эксплуатационные расходы;
- высокий КПД (не ограничен КПД цикла Карно, т. е. максимальным теоретическим КПД, который может быть получен от двигателя внутреннего сгорания);
- экологичность (побочный продукт – дистиллированная вода).

Эти преимущества являются причинами для продолжения исследований в данной области. Тем не менее до сих пор не принято решение о том, можно ли сделать технологию топливных элементов коммерчески жизнеспособной (пока что это не так).

Принцип, аналогичный ТОТЭ, может быть применен к датчикам кислорода для таких приложений, как мониторинг выбросов выхлопных газов автомобилей для повышения эффективности работы двигателя и снижения выбросов. Контроль уровня кислорода также важен в некоторых металлургических процессах, таких как газовое науглероживание и отжиг нержавеющей стали.

Керамические изоляторы

Обычно керамика представляется как хороший электрический изолятор, и действительно существует много примеров керамик с $\rho > 10^{14}$ Ом·см. Примеры распространенных керамических изоляторов включают:

- оксид алюминия (Al_2O_3);
- муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$);
- форстерит ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$);
- оксид бериллия (BeO);
- нитрид алюминия (AlN).

В электрическом изоляторе существует широкая энергетическая зона между дном зоны проводимости и верхом валентной зоны. На рис. 2.10 показана диаграмма энергетических зон для MgO . Валентная зона образована энергетическими уровнями $2p$ кислорода (ионами O^{2-}), а зона проводимости – пустыми $3s$ -орбиталями ионов Mg^{2+} . Ширина запрещенной зоны составляет ~ 8 эВ, а концентрация термически возбужденных электронов в зоне проводимости MgO низка вплоть до его температуры плавления (2800 °С). Таким образом, MgO является отличным высокотемпературным изолятором.

Очень широкие энергетические запрещенные зоны (> 6 эВ) характерны для соединений, которые имеют высокую степень ионного характера в своих связях. Ионы имеют стабильную электронную конфигурацию благородного газа. Чтобы возбудить электрон из валентной зоны в зону проводимости, необходимо сделать электронную конфигурацию ионов отличной от конфигурации благородных газов. Этот процесс энергетически невыгоден.

В общем, соединения с широкой запрещенной зоной:

- имеют преимущественно ионную связь;
- состоят из атомов (ионов) с низким Z .

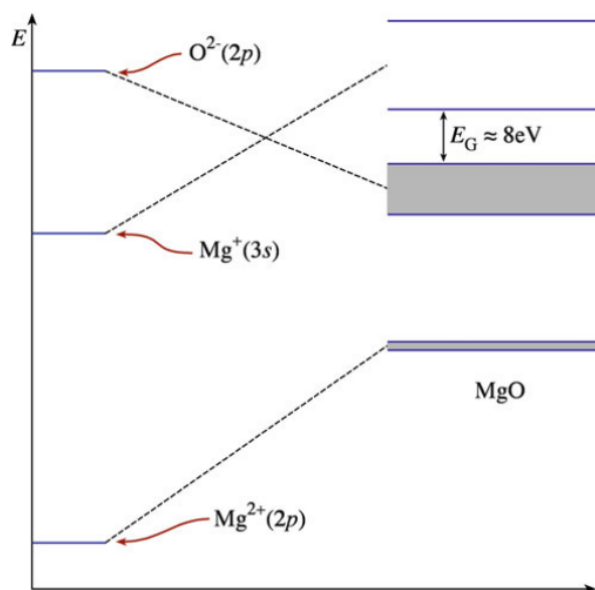


Рис. 2.10. Диаграмма энергетических зон для MgO

Наличие точечных дефектов в решетке можно рассматривать как донорную или акцепторную разновидность. Подобно тому были рассмотрены дефекты в полупроводниковых кристаллах. Так, например, включение Al в структуру MgO приводит к образованию вакансии магния. Этот тип включения называется ионно-компенсированным, потому что ионный дефект компенсирует разницу зарядов. Кроме того, происходит электронная компенсация, поскольку электроны (или в некоторых случаях дырки) компенсируют разницу зарядов, возникающую в результате замены трехвалентного катиона двухвалентным. Акцепторные уровни вводятся ионной компенсацией, а электронная компенсация соответствует введению донорных уровней в энергетическую щель.

Стехиометрические оксиды, такие как MgO, очень трудно восстановить, поэтому даже сильно легированные композиции не обладают электропроводностью при комнатной температуре. Дефекты с положительным эффективным зарядом называют донорами; они отказались от электрона, чтобы ионизироваться положительно относительно идеального узла решетки. Соответственно, дефекты с отрицательным эффективным зарядом называются акцепторами, приняв электроны относительно идеальной решетки.

Дислокации – это дефекты, которые также создают дополнительные энергетические уровни внутри запрещенной зоны. Они действуют как акцепторы. Дислокация создает оборванные связи, которые действуют как ловушки для электронов, чтобы удовлетворить потребность каждого атома кремния в достижении электронной конфигурации, близкой к благородному газу. Дислокационно-акцепторные уровни

обычно находятся в верхней половине запрещенной зоны. Дислокации особенно вредны для поведения полупроводников. Одним из основных факторов, сдерживающих увеличение размеров кремниевых пластин, была необходимость выращивания бездислокационных монокристаллов. В начале развития полупроводниковой промышленности в 1960-х гг. размеры пластин были ограничены 2 дюймами. В настоящий момент возможно получения 18-дюймовых пластин из-за лучшего контроля параметров роста.

Керамика с высоким значением ρ важна для ряда приложений, многие из которых используют не только высокое значение ρ . Важны и другие свойства, например высокая прочность, стабильность при повышенных температурах, высокая теплопроводность, герметичность (непроницаемость для окружающей среды). Одно из применений – это изолятор из глиноземной керамики в свечах зажигания. Изолятор должен выдерживать пиковое напряжение около 10 кВ при каждом искровом разряде, импульс давления около 10 МПа и тепловое излучение от температуры горения, которая обычно составляет 2000 °С. Такое сочетание требований может быть достигнуто только посредством керамических материалов.

Одним из самых важных применений керамических изоляторов являются изоляторы линий электропередач. В данном случае очень важна прочность керамики, поскольку изолятор должен удерживать значительный вес проводов. Изолятор также должен быть устойчив к атмосферным воздействиям и поглощению воды, попадание которой может привести к пробою и искровому разряду. Одной из наиболее распространенных керамик, используемых в таком качестве, является фарфор. Типичный состав фарфора находится в следующих диапазонах: глина (например, каолинит $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, 40...60 % мас.), присадка (например, ортоклаз $KAlSi_3O_8$, 15...25 % мас.), наполнитель (кварц или боксит 30...40 % мас.). Фарфор известен как «кремнистый фарфор», если в состав наполнителя входит кварц, и «глиноземистый фарфор», если используется боксит.

Подложки и корпуса для интегральных схем

Вышеупомянутые приложения являются наиболее очевидной сферой применения керамических изоляторов. Дальнейшие приложения, возможно, не сразу приходят на ум при разговоре о керамических изоляторах, но они чрезвычайно важны. Фактически разработка персональных компьютеров и других электронных устройств во многом обязана использованию изоляционной керамики.

Подложки и корпуса для интегральных схем являются наиболее часто керамическими изоляторами. Для таких применений требуются следующие свойства:

- высокое ρ ;
- высокая теплопроводность;
- низкая диэлектрическая проницаемость;
- герметичность.

Среди керамических материалов, обладающих указанной совокупностью свойств, обычно выделяют:

- Al_2O_3 ;
- BeO ;
- AlN .

Керамика из оксида алюминия Al_2O_3 доминирует, но есть важные причины, по которым BeO и AlN используются в определенных приложениях, когда необходима высокая теплопроводность. Отвод тепла от силовой электроники и интегральных схем осуществляется в основном через подложку. Одним из факторов, влияющих на скорость теплопередачи, является теплопроводность материала подложки. Эффективное управление температурным режимом важно для повышения надежности электронных устройств.

Теоретическая теплопроводность AlN составляет $320 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, а для монокристаллов были экспериментально измерены значения до $285 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Имеются коммерческие подложки AlN с теплопроводностью примерно до $200 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при комнатной температуре. Тепловое расширение AlN ($3,9\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) от комнатной температуры до 500 К очень близко к расширению кремния ($3,0\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) в том же диапазоне температур, что помогает избежать растрескивания из-за термических напряжений несоответствия между подложкой и устройством. Это соображение особенно важно для больших кремниевых чипов. AlN также не имеет присущей BeO проблемы, связанной с токсичностью.

Керамические сверхпроводники

Есть два свойства, которыми материал должен обладать, чтобы считаться сверхпроводником: $\rho = 0$ и $\mathbf{B} = 0$. В сверхпроводнике наблюдается нулевое удельное сопротивление при всех температурах ниже критической (температуры сверхпроводящего перехода) T_c , как показано на рис. 2.11. При T_c материал переходит из состояния нормальной проводимости в сверхпроводящее состояние. В сверхпроводящем состоянии индуцированный ток течет бесконечно без потерь. Такое поведение было продемонстрировано экспериментально, когда через за-

мкнутое кольцо из сверхпроводящего металла пропускали ток в течение более 2,5 лет без какого-либо заметного затухания.

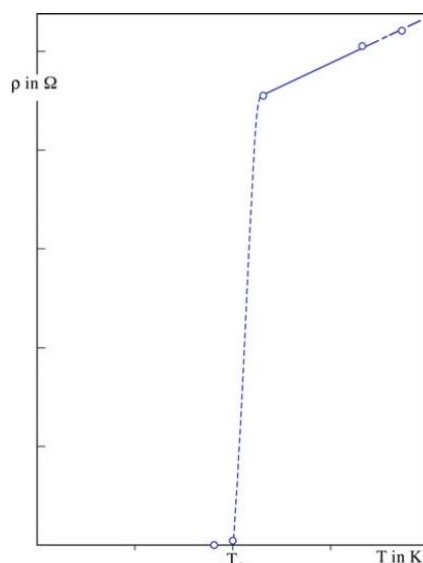


Рис. 2.11. График зависимости от T для сверхпроводника

Сверхпроводимость наблюдается во всех классах материалов: металлах, керамике и полимерах. Известно, что из всех элементов периодической таблицы только 27 становятся сверхпроводящими при обычном давлении. Ниобий – элемент с самой высокой T_c 9,2 К, тогда как для вольфрама T_c составляет всего 0,0154 К. Интересным фактом является то, что металлы с самой высокой электропроводностью (например, Cu, Ag, Au) не проявляют сверхпроводность даже при очень низких температурах. Именно менее проводящие электричество металлы обычно являются лучшими сверхпроводниками, хотя и при очень низких температурах. Низкотемпературные сверхпроводники имеют значения T_c примерно до 20 К. Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) обычно определяются как имеющие T_c выше температуры кипения жидкого азота.

Теория Бардина, Купера и Шриффера дает объяснение сверхпроводимости при низких температурах. Теория сложна, но в ее основе лежит существование силы притяжения между электронами, имеющими примерно одинаковую энергию. Эта сила заставляет их при определенных обстоятельствах двигаться парами. Это так называемые куперовские пары. Критерием сверхпроводимости является то, что это притяжение должно быть больше, чем естественное отталкивание между одноименными зарядами. T_c соответствует энергии связи, необходимой для удержания куперовских пар вместе в сверхпроводящем состоянии.

Первыми неметаллическими сверхпроводниками были NbO и NbN. Оба материала имеют кристаллическую структуру каменной соли. Что было важно в открытии сверхпроводимости в этих материалах (они не имеют практического применения), так это то, что была показана связь явления сверхпроводимости с керамикой и кубическими кристаллическими структурами.

Впервые сверхпроводимость в многокомпонентном оксиде была обнаружена в SrTiO₃. Хотя было определено, что T_c составляет всего 0,3 К, SrTiO₃ имеет очень важную структуру перовскита, которая является структурным строительным блоком всех известных в настоящее время ВТСП.

Исследование ВТСП началось в 1986 г. с открытия сверхпроводимости в соединении La₂BaCuO₄ с $T_c \sim 8$ К. Это открытие имело огромное значение, поскольку классическая теория сверхпроводимости предсказывала максимальное значение T_c всего 30 К. Гораздо больше ВТСП материалов было получено путем простого систематического замещения элементов в базовую единицу перовскита.

Элементы иттрий и лантан взаимозаменяемы по химическим свойствам (находятся в одной группе в таблице Менделеева), хотя и различаются по размерам. То же самое верно для стронция и бария во II группе периодической таблицы. Идея замены большого элемента на меньший была основана на наблюдениях, что T_c повышается под действием приложенного давления. Считалось, что замена большего элемента на меньший может вызвать эффект внутреннего давления. В табл. 2.4 перечислены некоторые из этих соединений и их T_c .

Как видно из таблицы, сверхпроводимость в основном связана CuO₂-плоскостями. Цепочки Cu-O можно рассматривать как «заряд-резервуар», необходимый для переноса заряда в плоскости CuO₂. Носители заряда добавляются путем легирования, например, при добавлении кислорода к соединению YBa₂Cu₃O₆. Для поддержания баланса зарядов электроны удаляются из плоскостей Cu-O, а оставшиеся дырки подвижны (отсюда и проводимость) и образуют куперовские пары ниже T_c .

Существует много потенциальных приложений для ВТСП, но во многих случаях фактической реализации не произошло. Основная проблема заключается в возможности изготовления керамики в полезные и пригодные для использования формы. Керамика по своей природе хрупкая, и уже одно это делает изготовление длинных проводов и лент чрезвычайно сложным. Они необходимы для передачи электроэнергии в бытовых и промышленных целях (в этой области был достигнут некоторый ограниченный прогресс).

Таблица 2.4

Примеры керамических сверхпроводников

Состав	T_c , К
$\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ M = Ba, Sr, Ca $x \sim 0,15$, y – малое число	38
$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (легированный электронами)	30
$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (изотропный, кубический)	30
$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_8$	70
$\text{R}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_{2+m}\text{O}_{6+m}$ R = Y, La, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Tm, Lu $m = 1$ (123) $m = 1,5$ (247) $m = 2$ (124)	92 95 82
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ $n = 1$ (2201) $n = 2$ (2212) $n = 3$ (2223)	~10 85 110
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ $n = 1$ (2201) $n = 2$ (2212) $n = 3$ (2223)	85 105 125

Наиболее вероятным путем к широкому практическому применению является использование ВТСП-материалов в виде тонкой пленки и применение эффекта Джозефсона. Первоначальное наблюдение этого эффекта было сделано с использованием соединения, состоящего из двух сверхпроводников, разделенных очень тонким изолирующим слоем (~1 нм). В тонких пленках «изолирующей» областью могут быть границы зерен.

2.3. Наноматериалы и их применение в электротехнике

Стоит отметить, что наноматериалы и нанокерамика использовались веками. Само наименование появилось недавно. Корень «нано» с греческого означает «карлик» и обозначает одну миллиардную любой единицы (обозначается 10^{-9} м). Наноматериалы обычно определяются как материалы с любым внешним размером в наномасштабе или имеющие внутреннюю структуру или структуру поверхности в наномасштабе, где размер составляет приблизительно от 1 до 100 нм. В свою очередь, нанотехнологии или нанотехнологии занимаются проектированием, производством и применением наноразмерных структур, устройств и систем.

В настоящее время ученые могут наблюдать наноразмерные структуры, используя различные типы оборудования, такие как сканирующий электронный микроскоп, сканирующий электронный микроскоп с полевой эмиссией, просвечивающий электронный микроскоп, полевой ионный микроскоп, сканирующий туннельный микроскоп и атомно-силовой микроскоп.

Ожидается, что к 2025 г. объем рынка нанотехнологий достигнет 121,80 млрд долларов после при среднегодовом темпе роста 14,3 %. Рост мирового рынка нанотехнологий обусловлен таким фактором, как постепенное внедрения нанотехнологий в широкий спектр повседневных материалов. Кроме того, увеличение государственной поддержки и финансирования НИОКР, а также появление новых типов наноустройств с их превосходными характеристиками открывают прибыльные возможности для рынка нанотехнологий. На рис. 2.12 приведены классификации наноматериалов.



Рис. 2.12. Основные классификации наноматериалов

Свойства наноматериалов очень сильно отличаются от материалов более крупного масштаба. Уменьшение размера будет происходить от объемного до наноразмера на основе двух основных факторов: относительной площади поверхности и эффекта квантового ограничения. Когда

размер частиц уменьшается, на поверхности оказывается больше атомов, чем внутри. Следовательно, наноматериалы имеют большую площадь поверхности и поверхностную энергию на единицу массы по сравнению с более крупными частицами. Удельная поверхность системы и отношение поверхности к объему обратно пропорциональны размеру частиц, и оба резко возрастают для частиц диаметром 100 нм. Эффект квантового ограничения описывает физику электронных свойств в твердых телах с уменьшением размера частиц. Имеется в виду удержание движения хаотически движущегося электрона и ограничение его движения на определенных уровнях энергии (дискретность). Этот эффект не проявляется при переходе от макроразмеров к микроразмерам. Однако он становится доминирующим при достижении нанометрового диапазона размеров.

Квантовые эффекты начинают доминировать в поведении материи на наноуровне – особенно на нижнем конце (меньше десятков нанометров), – влияя на оптическое, электрическое и магнитное поведение материалов. Материалы, уменьшенные до наномасштаба, могут неожиданно проявить совсем другие свойства по сравнению с тем, что они демонстрируют на макроуровне. Например, непрозрачные вещества становятся прозрачными (Cu); инертные материалы – катализаторами (Pt); стабильные материалы – горючими (Al); твердые вещества превращаются в жидкости при комнатной температуре (Au); а диэлектрики становятся проводниками (Si).

Наноразмеры – это точка, в которой свойства материала изменяются. Выше этой точки свойства материалов рассматриваются как эффекты объемного материала, т. е. связанные с составом, процентным содержанием компонентов и связью. Ниже критических наноразмеров свойства материала изменяются, хотя тип атомов, их относительная ориентация и геометрия остаются важными. Приближение к наноразмерам означает приближение к атомным или молекулярным масштабам. Атомы являются строительными блоками всей материи. Они могут быть собраны разными способами, чтобы получить продукт в соответствии с требованиями. Таким образом, технологии на наноуровне существенно изменяют свойства материалов. Из всего спектра разнообразия свойств наноматериалов ниже будут представлены их особенные электрические и магнитные свойства как более всего имеющие отношение к электротехнике.

Электрические свойства наноматериалов

Структура энергетических зон и плотность носителей заряда в материале могут изменяться в зависимости от его объема, что, в свою очередь, приводит к изменениям в соответствующих электронных свойствах материалов. Эти изменения обычно называют эффектом кванто-

вого ограничения, и они связаны со структурой и заполнением внешних электронных энергетических уровней материала. Когда размер системы становится сравнимым с длиной волны де Бройля электронов, дискретный характер энергетического состояния снова проявляет себя, хотя полностью дискретный энергетический спектр наблюдается только в системах, ограниченных во всех трех измерениях. Дискретные энергетические зоны существенно изменяют транспортные свойства системы. В типичных случаях ниже критических размеров проводящие материалы становятся изоляторами, поскольку энергетические зоны перестают перекрываться. Поэтому наночастицы из полупроводниковых материалов германия, кремния и кадмия не являются полупроводниками.

Электрические транспортные свойства объемной системы определяются рассеянием фононов, примесей и других носителей или рассеянием на шероховатых поверхностях. Электрический перенос носит диффузионный характер, и путь каждого электрона представляет собой случайное передвижение. Но в наноструктурированных системах электроны могут проходить через систему без рандомизации фазы их волновых функций, поскольку размеры системы меньше длины свободного пробега электрона при неупругом рассеянии. Это приводит к дополнительным явлениям локализации, которые в основном связаны с фазовой интерференцией. В сильно ограниченных структурах, таких как квантовые точки, проводимость в основном зависит от присутствия других носителей заряда и, следовательно, от состояния заряда квантовой точки.

В последние годы сделано много достижений в области молекулярной и наноэлектроники. Ожидается, что отдельные молекулы смогут контролировать перенос электронов в молекулярной электронике. Это дает надежду на изучение огромного разнообразия молекулярных функций для электронных устройств. Если наноструктура имеет ту же кристаллическую структуру, что и объемный аналог, электронные состояния такой системы являются просто подмножеством электронных состояний объемной фазы. Следовательно, компоненты волнового вектора в наноразмерных направлениях принимают только дискретные значения, так что компоненты волнового вектора становятся квантованными. Углеродные нанотрубки могут вести себя как проводники или полупроводники, но более крупная углеродная структура (графит) является хорошим проводником электричества. Проводимость углеродных нанотрубок меняется с изменением площади поперечного сечения. Проводимость также изменяется, когда на нанотрубку воздействует некоторая сдвигающая сила (или скручивание). Проводимость многостенной углеродной нанотрубки отличается от проводимости одиночной нанотрубки тех же размеров.

В батареях с высокой плотностью энергии нанокристаллические материалы являются хорошими материалами для разделительных пластин в батареях, поскольку они могут удерживать значительно больше энергии, чем обычные. Предполагается, что никель-металлогидридные батареи, изготовленные из нанокристаллического никеля и гидридов металлов, будут нуждаться в гораздо менее частой подзарядке и прослужат намного дольше.

Магнитные свойства наноматериалов

Магнитные свойства очень важны для различных технологий и могут использоваться во многих аспектах – от записи до систем доставки лекарств. Магнитные свойства исходят из подлинного квантового эффекта, связанного со спиновым взаимодействием. На практике результирующая намагниченность равна нулю почти для всех материалов, потому что они состоят из намагниченных областей, называемых доменами, и эти домены имеют случайное распределение направления намагниченности.

Материалы можно разделить на ферромагнитные, ферримагнитные, антиферромагнитные и парамагнитные. Каждая группа по-разному ведет себя при приложении магнитного поля. Для ферромагнетика характерно выравнивание магнитных моментов, приводящее к самопроизвольному намагничиванию даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Антиферромагнитные и ферримагнитные состояния возникают, когда расположение магнитных моментов состоит из двух решеток с магнитным ориентированием в противоположных направлениях. В антиферромагнетизме эти решетки имеют точно такие же значения намагниченности, а общая намагниченность равна нулю, в то время как для ферримагнетиков решетки имеют разные значения намагниченности, что приводит к появлению некоторой результирующей намагниченности. Парамагнитные состояния характеризуются выравниванием магнитных моментов при приложении внешнего поля.

Суперпарамагнетизм является основным явлением, наблюдаемым на наноуровне. При переходе от объемного ферромагнитного материала к наночастице характерная кривая гистерезиса исчезает, и система переходит в режим, при котором наблюдается большая обратимая намагниченность. Суперпарамагнетизм наблюдается в магнитных наночастицах, благодаря которым векторы намагниченности частиц ориентируются случайным образом. Они выравниваются только под действием приложенного магнитного поля, а выравнивание исчезает после снятия внешнего поля. Это связано с наличием только одного домена в магнитных наночастицах по сравнению с несколькими доменами в массе, как

показано на рис. 2.13. При уменьшении размера энергия, необходимая для поворота намагниченности в противоположном направлении, уменьшается (так называемая энергия анизотропии).

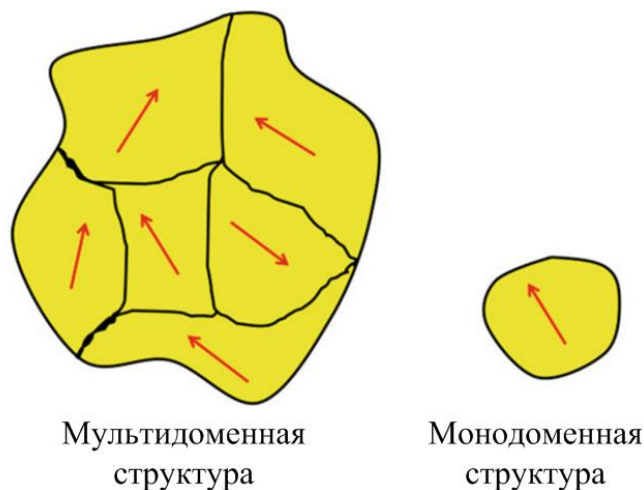


Рис. 2.13. Многодоменность, проявляющаяся в макро- и микромасштабных материалах, и монодоменность, характерная для наноразмерных материалов и приводящая к суперпарамагнетизму

Магнитные наночастицы палладия, платины и золота в объемном виде становятся немагнитными. Структурные изменения, связанные с размерными эффектами, приводят к развитию ферромагнетизма в платине и палладии. Однако наночастицы золота проявляют ферромагнетизм, когда они закрыты соответствующими молекулами. Заряд, локализованный на поверхности частицы, приводит к ферромагнитному поведению. Это наблюдение показало, что модификации структуры d -уровня за счет химической связи могут привести к ферромагнитному поведению в металлических кластерах.

Магнитные наночастицы имеют множество применений, таких как наноэлектроника, биомедицинские датчики, доставка лекарств, магнитно-резонансная томография, хранение данных, цветная визуализация, биообработка, магнитное охлаждение и феррожидкости. Необходимость увеличить объем памяти на магнитных запоминающих устройствах, таких как жесткие диски в компьютерах, привела к развитию новой области исследований, называемой мезоскопическим магнетизмом, которая включает изучение магнитных материалов, особенно пленок наноманитов. Принцип, лежащий в основе механизма хранения информации, включает в себя выравнивание намагниченности в одном направлении очень маленькой области. Магнитные запоминающие устройства, такие как жесткие диски, основаны на крошечных кристаллах кобальт-хромовых сплавов.

3. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ И ЭНЕРГЕТИКЕ

3.1. Медь и алюминий как основные проводниковые материалы, их свойства

Основным проводниковым материалом, используемым для производства токопроводящих жил, является медь. По электрической проводимости медь превосходит все другие материалы, за исключением серебра, что позволяет обеспечивать минимальные габаритные размеры обмоток электрических машин, аппаратов и приборов.

В соответствии с ГОСТ 859–78 медь по химическому составу разделяется на несколько марок. В кабельной промышленности используется только медь повышенной чистоты марок не ниже М1, М00к, М0к, М0ку, М0об, М0б, М1к, М1б, М1у. Не применяется медь марки М1ф с повышенным содержанием фосфора (0,012...0,06 %), снижающим электрическую проводимость. Кроме того, в производстве обмоточных проводов не рекомендуется брать медь марки М1р, раскисленную фосфором и содержащую его в количестве 0,002...0,012 %, хотя такая медь допускается для некоторых других типов кабельной продукции, например лент. Содержание меди вместе с серебром в этих марках меди составляет 99,9...99,99 %. Индексы при марках имеют следующие значения: к, ку – катодная медь; б – бескислородная; у – катодная переплавленная; р и ф – раскисленная. Цифры 00, 0 и 1 определяют содержание меди, причем наибольшее имеют марки М00к и М00б.

Примеси оказывают неблагоприятное влияние на механические и электрические свойства меди, поэтому медь с содержанием примесей выше 0,1 % в кабельном производстве вообще не используется. Лучшими параметрами с точки зрения применения в производстве обмоточных, и в первую очередь эмалированных, проводов обладает бескислородная медь, почти свободная от содержания кислорода. Бескислородная медь превосходит обычную по пластичности и обеспечивает получение проволоки с лучшим качеством поверхности.

На кабельные заводы медь поступает в слитках (вайербарсах) трапецеидальной формы со скошенными концами, а бескислородная – в слитках прямоугольной формы с закруглениями на углах. Трапецеидальные слитки отливаются в горизонтально расположенные изложницы, открытые сверху, так что поверхность меди не защищена сверху от окисления и контактирует с воздухом. В результате при кристаллизации поверхность слитка становится морщинистой, «рожистой». Это свя-

зано с тем, что насыщенный кислородом слой меди имеет большую усадку при остывании по сравнению с основной массой слитка. В поверхностном слое таких слитков допускаются раковины глубиной до 10 мм. Наличие «рожистой» поверхности затрудняет получение при последующих операциях прокатки и волочения медной проволоки с высококачественной поверхностью. Поэтому для производства эмалированных проводов используются так называемые строганные слитки, у которых на медеплавильных заводах снимается верхний слой на глубину 8...12 мм. По химическому составу слитки горизонтальной отливки должны соответствовать меди не ниже марки М1, причем содержание кислорода не должно превышать 0,06 % (в строганных слитках содержание кислорода не более 0,045 %).

Бескислородная медь, поставляемая в слитках вертикальной непрерывной отливки, не имеет сильно окисленной поверхности. По химическому составу эти слитки должны соответствовать меди не ниже М06, а содержание кислорода в них не превышает 0,0035 %. Слитки вертикальной отливки более однородны по содержанию кислорода и пористости, по механическим свойствам, имеют более высокую плотность.

Вторым по значению металлом в производстве обмоточных проводов является алюминий. Содержание алюминия в земной коре составляет 7,5 %, а меди – около 0,01 %, так что потенциально применение алюминия взамен меди будет расширяться.

Для производства токопроводящих жил кабелей и проводов применяют А5Е и А7Е по ГОСТ 11069-74. В алюминии технической чистоты содержание марганца должно быть не более 0,01 %, магния – не более 0,02 % и мышьяка – не более 0,015 %; при этом в алюминии марки А5Е допускается содержание кремния до 0,12 % и примесей титана, ванадия, марганца и хрома в сумме до 0,010 % при условии, если обеспечивается регламентируемое значение электрического сопротивления.

Удельное электрическое сопротивление алюминия в 1,62 раза выше, чем меди. Поэтому сечение алюминиевой проволоки с таким же электрическим сопротивлением, как и медной, должно быть в 1,62 раза, а диаметр в 1,27 раза больше, чем медной проволоки. При этом алюминиевая проволока будет в 2 раза легче медной. В настоящее время для производства обмоточных проводов в основном используется катанка, получаемая непосредственно из жидкого металла методом непрерывного литья и прокатки (ГОСТ 13843–2019). Основные параметры меди и алюминия приведены ниже в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Основные параметры меди и алюминия

Параметр металла	Медь	Алюминий
Плотность при 20 °С, кг/м ³	8890	2700
Температура плавления, °С	1083	658
Удельное электрическое сопротивление при 20 °С (отожженная медь, алюминий), Ом·м	17,24·10 ⁻⁹	28·10 ⁻⁹
Температурный коэффициент удельного электрического сопротивления (в диапазоне температур 0...150 °С), °С ⁻¹	0,0043	0,004
Временное сопротивление при растяжении, МПа/(кгс/мм ²), металла:		
мягкого	200(20)	80(8)
твердого	400(40)	160(16)
Относительное удлинение, %, металла:		
мягкого	30	30...40
твердого	0,6	1,0

При производстве круглой проволоки используется медная катанка по ОСТ 13842-80. Медная круглая проволока может быть мягкой (марка ММ) и твердой (марка МТ).

Удельное электрическое сопротивление круглой медной проволоки постоянному току при 20 °С должно соответствовать значениям, приведенным в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Удельное электрическое сопротивление круглой проволоки

Диаметр проволоки, мм	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м, не более	
	ММ	МТ
До 1,0		18,0·10 ⁻⁹
Свыше 1,0 до 2,44 включительно	17,24·10 ⁻⁹	17,8·10 ⁻⁹
2,5 и более		17,7·10 ⁻⁹

Для круглой медной проволоки марки МТ диаметром свыше 1,0 мм фиксируется минимальное число перегибов – 4–7 в зависимости от диаметра.

Медная проволока прямоугольного сечения марок ПММ (мягкая) и ПМТ (твердая) изготавливается по ГОСТ 434–78. На медную проволоку прямоугольного сечения, предназначенную для последующего эмалирования, распространяются технические условия ТУ 16-501.021–86, в которых требования к качеству проволоки по сравнению с ГОСТ 434–78 повышены.

Для изготовления прямоугольной медной проволоки применяется медная катанка или сортовой подкат. Если меньшую сторону проволоки

обозначить a (толщина), b большую b (ширина), то a находится в пределах 0,8...4 мм, а b равно 2...30 мм. В этом случае сечение выпускаемой прямоугольной проволоки колеблется от 1,5 до 150 мм².

Сечения прямоугольной медной проволоки рассчитываются с учетом радиуса закругления углов, которые составляют при размере a до 1 мм включительно 0,5 а, свыше 1 до 1,6...0,5 мм, свыше 1,6 до 2,44...0,65 мм, свыше 2,24 до 3,55...0,8 мм, свыше 3,55...1 мм. Предельные отклонения размеров проволоки, применяемой в производстве обмоточных проводов, в зависимости от размеров сторон сечения составляют $\pm(0,02...0,14)$ мм.

Предельные отклонения линейных размеров прямоугольной медной проволоки, предназначенной для последующего эмалирования, должны находиться в пределах от $\pm 0,02$ мм до $+0,06$ и $-0,04$ мм.

Механические свойства прямоугольной проволоки должны соответствовать указанным в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Механические свойства проволоки прямоугольного сечения

Размер a , мм	Относительное удлинение, %, не менее для марки ПММ	Временное сопротивление разрыву, МПа, не менее для марки ПМТ
До 0,80 включительно	–	303
От 0,80 до 1,32 включительно	30	303
От 1,32 до 3,335 включительно	32	264
От 3,35 до 7,0	34	255
Свыше 7,0	35	–

Для прямоугольной медной проволоки, предназначенной для последующего эмалирования, временное сопротивление разрыву должно составлять при размере по стороне a от 0,5 до 2 мм включительно не менее 294 МПа, свыше 2 мм – не менее 264 МПа.

Круглая алюминиевая проволока изготавливается твердой (марка АТ) и мягкой (марка АМ). Проволока изготавливается из алюминиевой катанки и выпускается в диапазоне диаметров от 0,08 мм и выше. В зависимости от диаметра проволоки предельные отклонения размеров проволоки колеблются от $\pm 0,004$ до $\pm 0,08$ мм.

Удельное электрическое сопротивление мягкой алюминиевой проволоки не должно превышать $28 \cdot 10^{-9}$ Ом·м, твердой и полутвердой – $28,3 \cdot 10^{-9}$ Ом·м. Механические свойства проволоки марок АТ и АМ должны соответствовать указанным в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Механические свойства проволоки марок АТ и АМ

Диаметр проволоки, мм	АТ		АМ	
	Временное со- противление разрыву, МПа (кгс/мм ²), не менее	Относитель- ное удлине- ние, %, не менее	Временное со- противление разрыву, МПа (кгс/мм ²), не менее	Относитель- ное удлине- ние, %, не менее
от 0,08 до 0,10	98 (10)	0,50	–	–
0,10...0,30	117 (12)			
0,30...0,50	157 (16)	0,70	73,5–98 (7,5–10)	10
0,50...0,60	176 (18)	1,0		
0,60...1,00	167 (16,5)			
1,00...1,50		1,3		15
1,50...2,50				18
2,50...4,0				20
4,0...5,0				2,0
5,0...10,0	147 (15)			

Твердая алюминиевая проволока диаметром более 1,5 мм выдерживает без разрушения семь-восемь перегибов. Проволока марки АТ диаметром менее 1,5 и более 5,1 мм, а также мягкая проволока на перегиб не испытываются.

Прямоугольная алюминиевая проволока, предназначенная для производства обмоточных проводов и других электротехнических целей, изготавливается по ТУ 16-705.451-87.

Проволока используется как в твердом (марка ПАТ), так и мягком виде (марка ПАМ). Номинальные размеры проволоки по большей стороне b находятся в пределах от 2 до 18 мм, по меньшей стороне a – от 0,8 до 5,6 мм. Диапазон сечений выпускаемой прямоугольной алюминиевой проволоки – от 1,5 до 100 мм².

Для изготовления проволоки применяется алюминиевая катанка. Проволока имеет закругленные углы, причем в зависимости от размеров проволоки радиус закругления составляет 0,5...1 мм. Радиус закругления прямоугольной алюминиевой проволоки, имеющей размер a до 1 мм включительно, – $0,5a$. Механические свойства проволоки должны соответствовать приведенным ниже параметрам (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Механические свойства прямоугольной алюминиевой проволоки

Сечение проволоки, мм ²	Марка проволок			
	ПАТ		ПАМ	
	Временное сопротивление разрыву, МПа (кгс/мм ²), не менее	Относительное удлинение, %, не менее	Временное сопротивление разрыву, МПа (кгс/мм ²), не менее	Относительное удлинение, %, не менее
До 30 включительно	130 (133)	1,5	70 (71)	25
Свыше 30	122 (124)	2,0	60,6 (62)	26

3.2. Современные сплавы на основе алюминия

В последние годы ОК «РУСАЛ» разработаны сплавы алюминия серии 8000, обладающие рядом преимуществ по сравнению с электротехническим алюминием. В работе М.К. Каменского, Т.А. Недайхлиб и А.А. Фрика («Кабели и провода», 2018 г., № 3) подробно проанализированы положения документов, регламентирующих использование кабельных изделий с алюминиевыми жилами, а также возможности их применения для электропроводок в жилых и общественных зданиях.

Действующая нормативная документация ориентирует проектные и монтажные организации на выполнение внутренних открытых электропроводок кабелями и проводами, не распространяющими горение, с медными жилами. Отсутствие в рекомендациях кабелей и проводов с алюминиевыми жилами, начиная с 2003 г., было аргументировано стремлением обеспечить надёжность электроснабжения потребителей и повысить пожарную безопасность в жилом секторе (основные недостатки электропроводки алюминиевых токопроводящих жил: жёсткость однопроволочных жил, приводящая к излому при монтаже и эксплуатации, а также постоянный ежегодный рост пожаров в жилом секторе, к которым, по данным органов пожарной безопасности, причастны электропроводки). Анализ причин отказа от применения подобных изделий, выполненный Международной ассоциацией экспертов электриков (IAEI), проводившей изучение опыта эксплуатации электропроводок в США, позволил установить, что основная причина неисправности и отказов электропроводки при эксплуатации состоит в дефектах контактных соединений ТПЖ из алюминия с электроустановочными изделиями. Конструктивным недостатком серийных контактных соединений по за-

ключению экспертов является применение винтов из стали, что приводит к ослаблению контактного соединения алюминиевой жилы и контактируемых поверхностей при нагреве и охлаждении, вызванному существенным различием коэффициентов линейного расширения алюминия и стали. Поэтому такие контактные соединения нуждаются в периодическом обслуживании в эксплуатации. На стабильность контактных соединений ТПЖ из алюминия с разъёмами существенное влияние оказывает ползучесть алюминия. При воздействии постоянной нагрузки и повышенной температуры происходит рост деформации алюминиевых жил (изменение геометрических размеров), что также приводит к росту переходного электрического сопротивления и повышению температуры в зоне контакта.

Основываясь на международном опыте, российская компания «РУСАЛ» осуществила разработку аналогичных сплавов алюминия серии 8000 и освоила производство катанки для ТПЖ кабелей. Основные физико-механические и электрические характеристики катанки из сплавов алюминия марок 8176 и 8030 приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Физико-механические и электрические характеристики термически обработанной катанки из сплавов алюминия

Марка сплава	Характеристики		
	Временное сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %, не менее	Удельное электрическое сопротивление, Ом·мм ² /м, не более
8176	115–140/60–110*	12/32*	0,0287/0,286*
8030	115–140/60–110*	12/32*	0,0287/0,286*

Благодаря наличию в алюминиевых сплавах железа были достигнуты свойства, позволившие в значительной мере минимизировать недостатки электротехнического алюминия (низкая стойкость к изгибам, ползучесть), которые проявлялись при использовании кабелей и проводов в электропроводах зданий.

В компании «ОКП «Элка-кабель» (г. Пермь) разработан специальный термокоррозионностойкий алюминиевый сплав марки ТАС для применения в электротехнической промышленности. Результаты проведенных ОПИ на объектах нефтяных компаний России показывают, что применение данного сплава обеспечивает значительное сокращение операционных затрат на добычу углеводородов без потери технологических свойств кабельных линий (примерное соотношение цен на кабель для УЭЦН с жилой из сплава ТАС и кабеля с медной жилой показано на рис. 3.1).

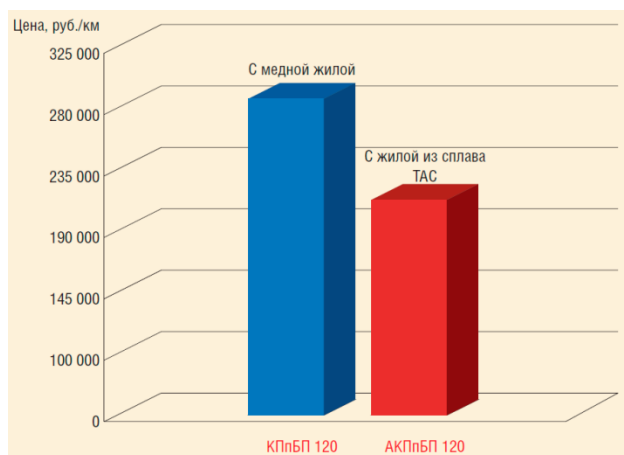


Рис. 3.1. Сравнительный анализ цен на кабель для УЭЦН с жилой из сплава ТАС и кабеля с медной жилой

Для сращивания кабеля с жилой из ТАС с медным кабелем разработаны специальные гильзы для изготовления сростков (рис. 3.2).



Таблица 1

Материал	Электрическое сопротивление, мкОм	Усилие разрыва, кг
Медная жила 16 м ²	420	250
Сросток из АКПлБП при помощи медной луженой гильзы	400	225

Рис. 3.2. Общий вид кабеля ТАС и сростки кабеля с медной жилой; основные электрические и механические свойства

В последние несколько лет на некоторых дочерних предприятиях АО «Роснефть» применяются нефтепогружные кабели с токопроводящими жилами из термостойкого алюминиевого сплава (АО «РН-Няганьнефтегаз», АО «Самотлорнефтегаз», АО «Удмуртнефть», АО «Юганскнефтегаз», АО «Оренбургнефть», АО «ВЧНГ», ООО «РН-Уватнефтегаз»).

Используемые марки кабелей с токопроводящей жилой из ТАС:

1. АКПлБП-120 – кабель с тремя основными жилами из сплава ТАС и изоляцией жил из блоксополимера пропилена с этиленом для установок погружных электронасосов. Предназначены для подачи электрической энергии к электродвигателям установок добычи нефти на номинальное напряжение 3,3 кВ частоты до 70 Гц. Длительно допустимая температура нагрева жил кабеля – 120 °С.

2. АКПвТпБК-160 – кабель с тремя основными жилами из сплава ТАС и изоляцией жил из радиационно-модифицированного полиэтилена высокой плотности, и оболочкой из термоэластопласта поверх изоляции. Предназначены для подачи электрической энергии к электродвигателям установок добычи нефти на номинальное напряжение 3,3 и 4,0 кВ частоты до 70 Гц. Длительно допустимая температура нагрева жил кабеля – 160 °С.

3.3. Проводниковые материалы для кабельных изделий повышенной нагревостойкости

Для производства обмоточных проводов, кроме меди и алюминия, довольно широко применяются также сплавы высокого электрического сопротивления – манганин, константан и нихром. Провода из сплавов сопротивления необходимы для электроизмерительных и электронагревательных приборов, образцовых резисторов, реостатов. Во всех этих случаях входящий в состав сплав должен иметь высокое электрическое сопротивление, а в некоторых случаях и минимальный температурный коэффициент электрического сопротивления. Специфическим требованием к сплавам сопротивления является малая термоЭДС по отношению к меди. Манганин относится к группе медно-никелевых сплавов (ГОСТ 492–73) и содержит кроме меди и никеля марганец. Примерный состав манганина марки МНМц3-12: марганец – 11,5...13,5 %; никель (с кобальтом) – 2,5...3,5 %; остальное – медь. Содержание примесей, среди которых выделяется в первую очередь железо, не должно превышать 0,72 %.

Константан имеет те же компоненты, что и манганин, только содержатся они в других соотношениях (константан марки МНМц 40-1,5): никель (с кобальтом) 39...41 %, марганец 1,0...2,0 %, остальное – медь. Допустимое содержание примесей, как и для манганина, – 0,77 %.

Сплавы, имеющие общее название нихромы, состоят из никеля, хрома и железа (ГОСТ 10994-74). В производстве обмоточных проводов, как правило, используются двойные сплавы никеля и хрома.

Основные параметры манганина, константана и нихрома приведены в табл. 3.7.

Кабельные заводы не производят прокатки и грубого волочения сплавов сопротивления. Обычно они получают заготовку из манганина и константана в виде проволоки диаметром 0,8...2,4 мм, а затем подвергают ее волочению до требуемого размера. Нихромовая проволока поступает на кабельные заводы в готовом виде. После волочения проволока из сплавов сопротивления может подвергаться вакуумному отжигу.

Отжиг манганиновой проволоки, в частности, производится при 450...650 °С и вакууме приблизительно 0,5 кПа в течение 2 часов.

Таблица 3.7

Основные параметры манганина, константана и нихрома

Параметр	Манганин МНМц 3-12	Константан МНМц 40-1,5	Нихром Х20Н80
Плотность при 20 °С, кг/м ³	8400	8900	8400
Температура плавления, °С	960	1250	1380...1420
Удельное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·м	$(0,47...0,48) \cdot 10^{-6}$	$(0,45...0,52) \cdot 10^{-6}$	$(1,04...1,15) \cdot 10^{-6}$
Температурный коэффициент удельного электрического сопротивления, °С ⁻¹	$10 \cdot 10^{-6}$	$(...20 \dots +60) \cdot 10^{-6}$	$(100...104) \cdot 10^{-6}$
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	450...550	450...650	620...680
Относительное удлинение при разрыве, %	25	15...20	20
ТермоЭДС в паре с медью, мкВ/°С	1,0	40...50	...

Проволока из манганина в кабельной промышленности изготавливается в диапазоне диаметров от 0,02 до 0,9 мм (ГОСТ 10155–75). Предельные отклонения диаметра составляют ±0,003 мм для проволоки диаметром 0,02...0,03 мм, ±0,005 мм – для 0,04...0,09 мм, ±0,013 мм – для 0,10...0,15 мм, ±0,02 мм – для 0,16...0,30 мм, ±0,025 мм – для 0,035...0,60 мм, ±0,03 – для 0,63...0,90 мм. Если проволока используется для последующего эмалирования (диаметр не более 0,8...0,9 мм), то предельные отклонения, как правило, составляют ± 0,05 мм. Заготовка из манганина диаметром свыше 0,9 мм имеет предельные отклонения ± 0,08 мм. Проволока из манганина может изготавливаться как твердой, так и мягкой. Удельное электрическое сопротивление твердой проволоки должно составлять $(0,48 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$ Ом·м, мягкой – $(0,47 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$ Ом·м.

Электрическое сопротивление манганиновой проволоки R_t в зависимости от температуры в пределах от 10 до 40 °С вычисляется по формуле

$$R_t = R_{20} (1 + \alpha [t - 20] + \beta [t - 20]^2),$$

где R_{20} – сопротивление при 20 °С; α и β – температурные коэффициенты. Температурные коэффициенты, как правило, определяются по требованию потребителя, оговоренному в заказе. Коэффициенты α и β для мягкой манганиновой проволоки для отожженных образцов должны соответствовать указанным ниже (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Температурные коэффициенты манганиновой проволоки

Марка манганина	$\alpha, 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{-1}$	$\beta, 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{-1}$
МНМцАЖЗ-12-0,3-0,3	от -2 до +10	от -1,5 до +0,5
МНМиЗ-12	от +10 до +25	0

Относительное удлинение твердой манганиновой проволоки – не более 9 %, мягкой – не менее 10...15 %. Наибольшая допустимая рабочая температура манганиновой проволоки составляет 300 °С. Константановая проволока (ГОСТ 5307–77) изготавливается из константана марки МНМц40-1,5 и может быть как твердой (диаметром 0,09 мм и менее), так и мягкой (диаметром свыше 0,09 мм). Удельное электрическое сопротивление мягкой проволоки должно составлять $(0,465 \pm 0,015) \cdot 10^6$ Ом·м, твердой – $(0,490 \pm 0,030) \cdot 10^6$ Ом·м. Зависимость электрического сопротивления константановой проволоки от температуры определяется только одним коэффициентом α (т. е. $R_t = R_{20}[1 + \alpha(t - 20)]$), который, как указывалось, в диапазоне температур 20...100 °С находится в пределах от -2 до $+6 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Константановая неизолированная проволока предназначена для эксплуатации при температуре не выше 500 °С.

Нихромовая проволока (ГОСТ 8803–89) изготавливается в диапазоне диаметров 0,09...0,40 мм. Как правило, нихромовая проволока поставляется в мягком состоянии со стабильными свойствами по электрическому сопротивлению. Проволока, поставляемая для производства эмалированных проводов, имеет чистую блестящую поверхность без следов оксидов и остатков смазки от волочения. Проволока диаметром 0,09 мм и тоньше изготавливается из сплава марки Х20Н80 с пониженным содержанием углерода (до 0,06 %). Проволока не должна содержать неметаллических и карбидных включений. Проволока диаметром 0,10 мм и выше изготавливается из сплавов марок Х20Н80 и Х15Н60. Удельное электрическое сопротивление проволоки из сплава Х20Н80 составляет $(1,02...1,12) \cdot 10^6$ Ом·м, из сплава Х15Н60 – $(1,06...1,16) \cdot 10^6$ Ом·м. Относительное удлинение нихромовой проволоки, предназначенной под эмалирование, увеличиваясь с ростом диаметра, составляет от 4 до 20 %.

3.4. Конструкции и свойства токопроводящих жил для проводов повышенной нагревостойкости

Роль проводниковых материалов, с точки зрения обеспечения надежности эксплуатации обмоточных проводов, значительно возрастает при повышенных температурах. Проводники для обмоточных проводов высокой нагревостойкости должны обладать достаточно высокой электропроводностью, быть стойкими при повышенных температурах к окислению на воздухе, и у них должно минимально увеличиваться в процессе эксплуатации электрическое сопротивление. От проводниковых материалов, кроме того, требуется способность в известной степени сохранять свои механические параметры в процессе эксплуатации при высоких температурах на воздухе и в вакууме. Проводниковые материалы не должны также оказывать каталитического воздействия на тепловое старение изоляции проводов или диффундировать в изоляционное покрытие. Последнее обстоятельство особенно важно при рабочих температурах, превышающих 600 °С.

Основными процессами, протекающими при повышенных температурах в проводниках для нагревостойких обмоточных проводов и обуславливающими изменения их параметров, являются окисление и диффузия. Медь, которая служит проводниковым материалом для многих проводов, предназначенных для эксплуатации, при температуре свыше 225 °С начинает интенсивно окисляться на воздухе; это вызывает резкое увеличение электрического сопротивления проводника, приводит к снижению эластичности, а затем и к отслаиванию изоляционного покрытия. Для устранения этого недостатка медь защищают от окисления нанесением покрытия из другого металла либо заменяют медь более жаростойкими сплавами или металлами.

Наиболее распространенным способом защиты медной проволоки от окисления является нанесение защитного слоя никеля, причем никель может наноситься как методом плакирования, так и гальванически. При использовании метода плакирования медная заготовка затягивается в никелевую трубу и подвергается последовательным операциям волочения и отжига до получения биметаллической проволоки требуемого размера. Никелевое покрытие в этом случае имеет достаточно большую толщину и надежно защищает медь от окисления. Биметаллическая проволока такого типа может длительно работать при 400 °С (за исключением проволоки тончайших размеров) и в течение ограниченного времени – при 650 °С.

Биметаллическая проволока Cu–Ni для обмоточных проводов выпускается диаметром от 0,10 до 2,50 мм. Ее электрическая проводи-

мость при наложении никеля методом плакирования составляет примерно 80 % электрической проводимости меди. Примерно при 400 °С начинает проявляться взаимная диффузия металлов сердечника и покрытия, что приводит к росту электрического сопротивления проводов, особенно заметному у проводов малых диаметров.

При 500...600 °С взаимная диффузия меди и никеля протекает с большей скоростью. Это явление сочетается с ростом зерен медного сердечника и окислением никелевой оболочки. В результате при 600 °С у биметаллической проволоки Cu–Ni не только растет электрическое сопротивление, но и заметно ухудшаются механические параметры. Никелевые покрытия могут наноситься на медную проволоку также электрохимическим способом. Преимущество гальванических покрытий заключается в том, что они не выводят проволоку из пределов положительных допусков по наружному диаметру, т. к. толщина их невелика (1...5 мкм в зависимости от условий эксплуатации проводов). Сопротивление проволоки с такими защитными покрытиями в исходном состоянии практически не отличается от сопротивления незащищенной проволоки. Однако защитное действие гальванических покрытий слабее, чем покрытий той же толщины, наложенных методом плакирования, вследствие большей плотности последних. Поэтому медная никелированная проволока с гальваническим покрытием применяется для более низких температур эксплуатации или для сокращенных по сравнению с проволокой с плакированными покрытиями сроков службы. Механизм окисления поверхности медной проволоки с гальваническими покрытиями, в том числе никелевыми, сводится к следующему: поскольку в гальванических покрытиях всегда имеются поры, то кислород воздуха проникает к поверхности меди и окисляет ее. Образовавшаяся оксидная пленка имеет больший объем по сравнению с объемом неокислившегося металла. Это приводит к возникновению в покрытии растягивающих напряжений, покрытие трескается, возникает возможность его окисления. При более высоких температурах может окисляться и само гальваническое покрытие.

Степень окисления поверхности проводника при эксплуатации в воздушной среде, определяющая изменение электрического сопротивления, зависит также от наличия и типа изоляции провода. Даже в тех случаях, когда провод работает в вакууме или в инертной среде и окисление поверхности проводника отсутствует, применение гальванических покрытий целесообразно для защиты поверхности меди или жаропрочного медного сплава в процессе выполнения технологических операций, как правило, проводимых в воздушной среде.

Лучшей коррозионной стойкостью при высоких температурах обладают двойные покрытия (хром-никель, железо-никель), последовательно наносимые на проволоку. Естественно, что в этом случае технологические процессы наложения защитных покрытий несколько усложняются. При этом промежуточный слой из железа или хрома не только усиливает общее защитное антиокислительное действие покрытия, но и играет роль антидиффузионного барьера между сердечником и слоем никеля.

Для уменьшения диффузии металла защитного слоя в сердечник в качестве оболочки целесообразно применять металлы, обладающие меньшим коэффициентом диффузии в медь, а также, как указывалось выше, для этой цели разрабатываются триметаллические проводники, имеющие промежуточную металлическую прослойку между сердечником и оболочкой. Хорошие результаты дает замена медного сердечника серебряным или из специальных сплавов с достаточно высокой электропроводностью. Применение специальных сплавов необходимо также и тогда, когда провода при повышенных температурах подвергаются значительным механическим воздействиям (ударные нагрузки, вибрации).

Основными материалами биметаллических проводников для обмоточных проводов, работающих на воздухе при температурах около 600...700 °С, являются серебро-никель и медь-нержавеющая сталь, а триметаллических проводников – медь-железо-никель или медь-железо-инконель. Инконель представляет собой сплав с содержанием 79,92 % Ni, 15,5 % Cu, 7,5 % Fe и 0,08 % C. Эти же проводники могут обеспечивать работу в течение значительно более длительного времени при 500 °С, чем биметаллическая проволока Cu-Ni.

Сопротивление проводников малых диаметров с никелевой оболочкой, нанесенной как гальваническим путем, так и плакированием, возрастает на 10 % (предельно допустимое увеличение сопротивления) довольно быстро. При наличии изоляции скорость окисления проводника с гальваническим покрытием резко замедляется.

У проводника диаметром 1,02 мм с никелевым гальваническим покрытием увеличение сопротивления остается в пределах допуска (10 %) в течение 600 ч. Сопротивление медных проводников, плакированных никелем, диаметром 1,02 мм возрастает в этом случае на 1,5 % и далее заметно не меняется в течение еще 600 ч при 500 °С. Сопротивление проволоки «куфеник» (медь-железо-никель) диаметром 0,25 мм возрастает в начальный период на 3 % и остается в дальнейшем на этом уровне. Это указывает на возможность длительной эксплуатации такой проволоки при 500 °С. У провода такого же типа диаметром 1,02 мм со-

противление уменьшается (за счет отжига) за 600 ч на 4 %. Подобное явление наблюдается у медных проводников, плакированных нержавеющей сталью, и у серебряных, плакированных никелем.

Удельное электрическое сопротивление биметаллической проволоки медь-нержавеющая сталь диаметром 0,30...0,80 мм обычно не более $0,026 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, диаметром 0,81...2,50 – не более $0,025 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, что составляет около 70 % электрической проводимости меди.

При 500...600 °С электрическое сопротивление проволоки медь-нержавеющая сталь в первые сутки уменьшилось, что объясняется дополнительным отжигом проволоки. При 700 °С взаимная диффузия металлов сердечника и оболочки весьма значительная, так что снижение электрического сопротивления проводника за счет отжига перекрывается увеличением его за счет диффузии.

Длительный нагрев проволоки медь-нержавеющая сталь в течение 2000 ч при 600 °С вызывает увеличение сопротивления на 40...80 % с последующей стабилизацией этого значения. Резкое возрастание электрического сопротивления медной проволоки с оболочкой из нержавеющей стали при 700 °С (в 2–3 раза) практически исключает возможность ее применения в обмоточных проводах при этой температуре. Разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение исследованных образцов остаются неизменными при воздействии температуры 500 °С и снижаются в процессе пребывания их при 600...700 °С. Однако и после этого снижения параметры остаются достаточно высокими.

Биметаллическая проволока Ag–Ni может изготавливаться диаметром от 0,10 до 2,50 мм с удельным электрическим сопротивлением 0,023...0,021 мкОм·м (75...82 % проводимости меди).

Электрическое сопротивление проволоки диаметром 0,5 мм после выдержки при повышенных температурах изменяется незначительно (увеличивается на 7,4 % после выдержки в течение 2300 ч при 600 °С), но механические параметры ее претерпевают заметные изменения. Разрушающее напряжение при растяжении через 80 суток снижается вдвое при одновременном уменьшении относительного удлинения.

Образцы проволоки Ag–Ni становятся хрупкими и легко ломаются при испытаниях после 50 суток пребывания при 600 °С. Эти явления, вероятно, связаны с начинающимся окислением никелевой оболочки. Оболочка из нержавеющей стали является более жаростойкой. После длительного воздействия температур 600...700 °С на такой оболочке какие-либо изменения визуально не обнаруживаются.

Анализируя результаты испытаний проводников медь-нержавеющая сталь и Ag–Ni, можно сделать выводы о возможности их

длительной эксплуатации при 500 °С. Что касается эксплуатации при 600 °С, то для биметаллической проволоки медь-нержавеющая сталь этот срок составляет около 1000 ч, а для проволоки Ag–Ni – около 2000...3000 ч. Если провод с жилой из Ag–Ni не будет подвергаться в процессе эксплуатации значительным механическим воздействиям, то длительность работы может быть увеличена. В связи с тем, что увеличение сопротивления биметаллической проволоки в процессе пребывания ее при повышенных температурах определяется взаимной диффузией металлов сердечника и оболочки, которая, естественно, не зависит от характера окружающей среды, сроки службы биметаллических проводников как на воздухе, так и в вакууме примерно одинаковы. Это утверждение справедливо, конечно, при отсутствии трещин в оболочке. В противном случае воздух легко проникает сквозь трещины к сердечнику и вызывает его окисление и разрушение.

Для увеличения сроков службы при 600...700 °С в качестве оболочки серебряного сердечника могут применяться никелевые сплавы. В этом случае удельное электрическое сопротивление биметаллического проводника составляет около $0,025 \cdot 10^{-6}$ Ом·м.

Проведенные исследования изменения сопротивления биметаллических проволок от времени пребывания при температурах 700...750 °С показали: разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение проволоки серебро-никелевый сплав снижаются на 20 %, а проволоки серебро-никель – на 50 %. У биметаллических жил с медным сердечником при такой температуре наблюдается заметный рост электрического сопротивления в результате взаимной диффузии металлов сердечника и оболочки, окисления поверхности медного сердечника, а также окисления поверхности никелевой оболочки.

При 750 °С у биметаллической проволоки медь-никель электрическое сопротивление увеличивается еще более резко. Одновременно проволока становится хрупкой на вторые сутки старения. Увеличение электрического сопротивления наблюдается также у проволоки серебро-никель: через 720 ч сопротивление возрастает на 12 %, а разрушающее напряжение при растяжении уменьшается в 2 раза. Одновременно проволока становится хрупкой. Добавка к никелю специальных присадок заметно уменьшает взаимную диффузию металлов сердечника и оболочки. В этом случае увеличения электрического сопротивления у проволоки из серебряно-никелевого сплава не наблюдается, хотя на поверхности проволоки появляется слой оксидов, а разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение ее несколько уменьшаются.

Для дальнейшего повышения нагревостойкости вводят между медью и защитным слоем промежуточный слой из тантала или ниобия, что заметно замедляет увеличение электрического сопротивления проводников в процессе эксплуатации. Для температур выше 750 °С необходимо ввести еще один слой из чистой меди между слоями из тантала или ниобия и защитным слоем. При длительном нагреве выше 750 °С на поверхности медного сердечника возникают неровности, которые вызывают растрескивание промежуточного и защитного слоев. Для предупреждения этого явления в медь вводится около 0,1...2 % оксида алюминия. У такой проволоки в процессе пребывания при повышенных температурах электрическое сопротивление увеличивается в меньшей степени, чем у биметаллической проволоки с защитными слоями из никеля, нержавеющей стали и инконеля.

Одним из способов устранения взаимной диффузии металлов сердечника и оболочки в биметаллических проводниках является также введение разделительного слоя из тугоплавких оксидов, например оксида магния и оксида алюминия. Наличие в проволоке слоя порошка усложняет процесс волочения, вызывая более частые обрывы. Для получения такой проволоки в никелевую трубу вставляется медный прут, а зазор между прутком и внутренней стенкой заполняется порошком оксида. Далее происходит волочение с промежуточными отжигами. Наличие гигроскопического сыпучего слоя требует сушки порошка перед засыпкой его в заготовку. Отсутствие этой операции приводит при отжиге к разрыву оболочки вследствие парообразования в сыпучем слое. У такой проволоки с наружным диаметром 2,0 мм после пребывания при 900 °С в течение нескольких тысяч часов электрическое сопротивление не изменилось. Однако технология получения таких проводников крайне сложна.

Другим путем решения проблемы создания проводников для обмоточных проводов на сверхвысокие температуры являются разработка специальных медных сплавов и введение в медь упрочняющих добавок.

При температуре свыше 650 °С происходит интенсивная кристаллизация меди. В медной проволоке, нагреваемой до 850 °С в течение 24 ч в атмосфере аргона, образуются зерна, видимые невооруженным глазом. Они могут достигать размеров, равных поперечному сечению проводника диаметром 1,02 мм. В результате резко снижаются разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение, что приводит к повреждению проводника даже при легком его изгибе. Поэтому для эксплуатации при 650 °С и выше медь без дополнительного легирования не пригодна для работы даже в вакууме или инертной среде.

Для преодоления трудностей, вызываемых рекристаллизацией при очень высоких температурах, применяется усиление металлов дисперсионными добавками. Добавки неорганических оксидов, таких как диоксид кремния SiO_2 , глинозем Al_2O_3 , диоксид циркония ZrO_2 , оксид бериллия BeO , способствуют сохранению механических параметров меди при температуре, отличающейся только на $100\text{ }^\circ\text{C}$ от температуры плавления.

Известно также упрочнение меди тугоплавкими сплавами. Для этого применяется сочетание порошкообразной меди и $3\text{...}15\%$ порошка одного из тугоплавких сплавов (или оксидов), точка плавления которых выше точки плавления меди и которые при тепловой обработке не вступают в прямую реакцию с медью.

Сплавы дисперсионного упрочнения, получаемые методом порошковой металлургии, например меди с оксидом алюминия или бериллия, могут дополнительно упрочняться за счет введения в проводник высокопрочных материалов в форме тонких нитей, как без ориентации, так и с ориентацией в одном направлении. В качестве упрочняющих нитей используются тонкая проволока, неметаллические нити или нитевидные кристаллы с высоким разрушающим напряжением. В частности, может применяться проволока диаметром $0,025\text{...}0,45\text{ мм}$ из вольфрама, молибдена или стали, составляющих до 50% основного материала проводника. Медная проволока, содержащая 50% (по объему) вольфрамовых нитей диаметром $0,254\text{ мм}$, расположенных параллельно ее оси, имеет разрушающее напряжение при растяжении свыше 1235 МПа и электрическую проводимость, равную около 65% проводимости чистой меди. Из неметаллических нитевидных материалов применяются аморфные и кристаллические вещества (стекло, кварц, графит, карбид кремния, нитрид бора и бор). Поверхность нитей из этих материалов не должна иметь повреждений, для чего принимаются специальные меры.

Легирование меди, как правило, увеличивает ее жаропрочность, т. е. способность сохранять на определенном уровне механические параметры во время пребывания при повышенных температурах. В то же время, несмотря на некоторое снижение электрической проводимости, сплавы меди имеют температурный коэффициент сопротивления меньший, чем у меди. Поэтому при $500\text{...}600\text{ }^\circ\text{C}$ сплавы меди не только сравниваются по электрической проводимости с медью, но даже могут превосходить ее.

Жаростойкие сплавы подобного типа находят применение при изготовлении обмоточных проводов в отечественной практике, например сплав на основе меди марки БрХНб. Обладая высокой электрической проводимостью в исходном состоянии (90% электрической проводимо-

сти меди), этот сплав имеет меньший температурный коэффициент сопротивления, чем медь. В результате при рабочих температурах около 500...600 °С по электрической проводимости сплав БрХНб превосходит медь. В связи с высокой жаропрочностью проволока из сплава БрХНб пока незаменима для обмоточных проводов, эксплуатируемых при температуре 600...700 °С в инертной среде или вакууме.

Особый интерес представляют проводниковые материалы, которые могут работать при 1000 °С и выше. Золото без дополнительных покрытий может применяться для работы при 1000 °С, однако золотой проводник примерно в 30 раз дороже серебряного с никелевым покрытием и в 150 раз дороже медного с плакированием нержавеющей сталью. Платина (температура плавления 1773 °С) – наиболее подходящий материал для использования в диапазоне особо высоких температур.

Для сверхвысоких температур до 1400 °С в будущем могут найти применение в качестве проводниковых материалов также некоторые соединения типа боридов, нитридов и т. п.

Если для обмоточных проводов используются биметаллические токопроводящие жилы, увеличение их сопротивления в процессе эксплуатации в основном объясняется взаимной диффузией металлов сердечника и оболочки. Образующиеся в результате диффузии твердые растворы или другие соединения, как правило, обладают удельным сопротивлением, значительно превышающим сопротивление чистых металлов, что и приводит к росту электрического сопротивления обмоток машин и аппаратов.

Для расчета увеличения сопротивления биметаллических обмоточных проводов при повышенных температурах может быть применен метод, включающий три этапа:

- 1) определение глубины взаимного проникновения металлов сердечника и оболочки и распределения концентрации обоих металлов;
- 2) вычисление электрического сопротивления промежуточной диффузионной зоны;
- 3) вычисление общего увеличения сопротивления провода с учетом увеличения сопротивления сердечника и защитной оболочки.

Поскольку для биметаллической проволоки в качестве защитной оболочки всегда выбирается более жаростойкий металл (никель, инконель, нержавеющая сталь и т. п.), то окисление оболочки и связанное с ним увеличение сопротивления можно не учитывать.

4. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКЕ И ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ

В разделе приводятся примеры применения конкретных технологий для анализа структуры и состава современных электротехнических материалов. Среди них выделяются прежде всего рентгеновская дифрактометрия и сканирующая электронная микроскопия как наиболее доступные методы для исследователя, по результатам которых возможно сделать предварительные выводы о гипотетических электрических и магнитных свойствах материала и дать прогнозы относительно его практического использования и возможных применений.

4.1. Исследование состава перспективных электротехнических материалов с помощью метода рентгеновской дифрактометрии

Методы, которыми можно оценить элементный и фазовый состав материалов, делятся на химические и физические. Химические методы исследования элементного состава веществ основаны на превращении анализируемого вещества в новое соединение, для которого тем или иным способом возможна количественная оценка. Определение элементного состава материалов физическим способом основано на измерении зависимостей «физическое свойство – состав». К ним относятся различные спектральные методы, например атомно-абсорбционный, рентгеноструктурный, масс-спектральный и др.

Рентгеновское излучение – электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит на шкале электромагнитных волн между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением (от ~ 10 эВ до ~ 1 МэВ), что соответствует длинам волн от $\sim 10^3$ до $\sim 10^{-2}$ Å (от $\sim 10^{-7}$ до $\sim 10^{-12}$ м) (рис. 4.1).

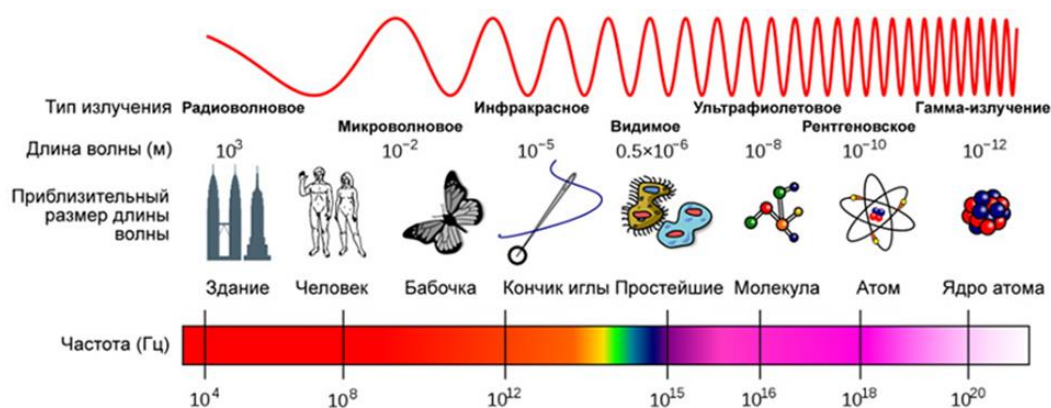


Рис. 4.1. Шкала электромагнитного излучения

Рентгеновское излучение используется для изучения фазового состава и структуры вещества. Фазовый состав твердого тела фактически определяет его возможные свойства. Применение рентгеновского излучения для получения данных о фазовом составе и структуре веществ осуществляется в *рентгенофазовом* (или *рентгеноструктурном*) анализе. В основе метода лежит явление дифракции, поэтому также метод носит название *рентгенодифракционного анализа* (от англ. *X-ray diffraction – XRD*). Дифракция рентгеновского излучения в кристаллических веществах происходит по модели Брэггов (рис. 4.2).

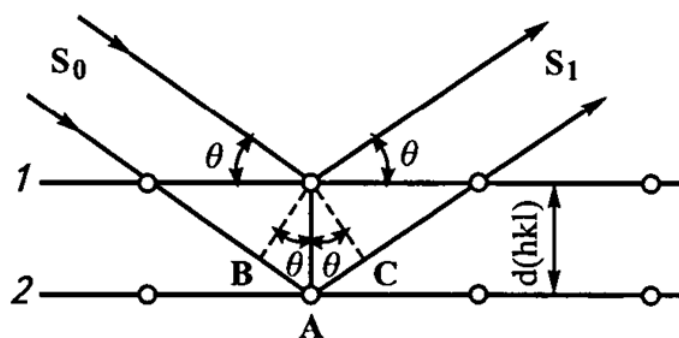


Рис. 4.2. Модель дифракции рентгеновских лучей по Брэггам

Условие дифракции выражается в формуле Брэггов–Вульфа:

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где d – межплоскостное расстояние; θ – угол между пучком рентгеновских лучей и плоскостью образца; λ – длина волны рентгеновского излучения; n – целое число. Таким образом, явление дифракции возникает лишь на некоторых углах, определяемых условием Брэггов–Вульфа. Физически явление дифракции выражается в возникновении на фотопластинке (либо в более поздних моделях – на датчике) симметрично расположенных максимумов рентгеновского излучения, совокупность которых формирует *рентгенограмму*, или *рентгеновскую дифрактограмму* (в случае представления дифракционной картины в виде зависимости $I(2\theta)$). Главный вывод: симметрия, наблюдаемая на рентгенограммах, полностью соответствует симметрии исследуемых кристаллов.

При взаимодействии рентгеновского излучения в кристаллических веществах образуется совокупность вторичного излучения: дифрагированное, флуоресцентное, просвечивающее, тепловое, фотоэлектронное и др. (рис. 4.3). В рентгенодифракционном анализе применяется только дифрагированное излучение. Таким образом, XRD-анализ – один из дифракционных методов исследования структуры вещества, в основе которого лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решётке.

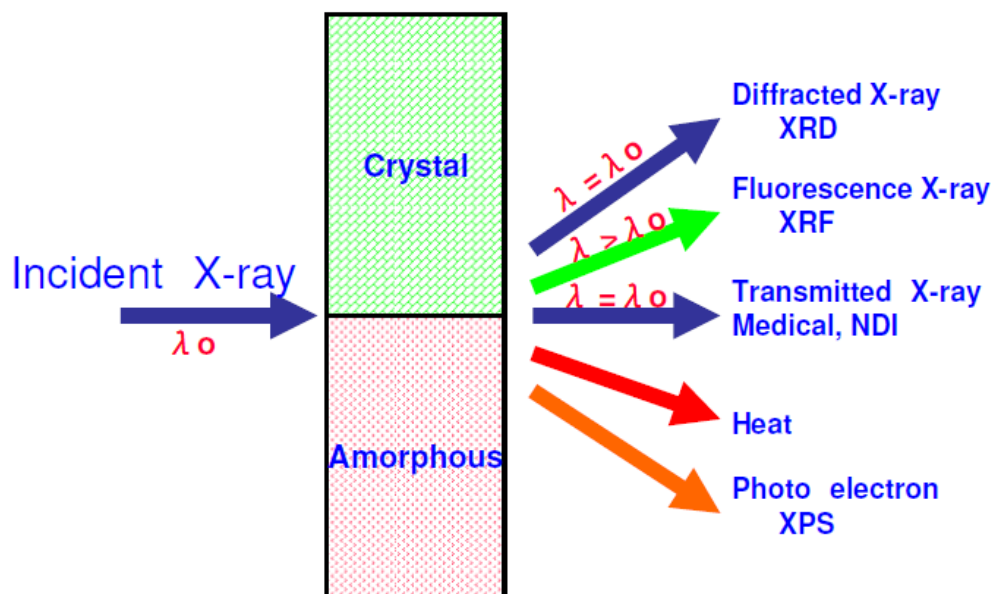


Рис. 4.3. Вторичное излучение, возникающее при взаимодействии рентгеновского излучения с кристаллическими веществами

Использование данного метода осуществляется с помощью порошковых дифрактометров (рис. 4.4), которые состоят из источника рентгеновского излучения (*рентгеновской трубки*), связанного с высоковольтным генератором, *рентгеновского гониометра*, в который помещают исследуемый образец, детектора излучения и электронного измерительно-регистрирующего устройства. Детектором излучения служит счётчик квантов (ионизационная камера, пропорциональные, сцинтилляционные и полупроводниковые счётчики). На счётчик выводится последовательно каждый дифракционный луч, что достигается перемещением счётчика в процессе измерения. Простейшая структурная схема работы рентгеновского дифрактометра приведена на рис. 4.5.

Рентгеновская трубка – это излучающий элемент, который представляет собой вакуумный сосуд с тремя электродами: *катодом*, *накалом катода* и *анодом* (см. рис. 4.6). Основные конструктивные элементы – *металлические катод и анод*. Катод при нагревании испускает электроны (термоэлектронная эмиссия). Большая ΔU между катодом и анодом (~10...100 кВ) ускоряет поток электронов, который приобретает большую $E = eU$. Ускоренный пучок электронов попадает на положительно заряженный анод. Электроны испытывают резкое торможение, теряя большую часть энергии. Возникает *тормозное излучение* рентгеновского диапазона. Помимо торможения (рассеяния) электронов в электрическом поле атомных ядер одновременно выбиваются электроны из внутренних электронных оболочек атомов анода. Пустые места в оболочках занимают другими электронами атома. При этом испускается рентгеновское

излучение с характерным для материала анода спектром энергий (*характеристическое излучение*). Энергия спектра характеристического излучения значительно меньше энергии спектра тормозного излучения.



Рис. 4.4. Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000 (Япония)

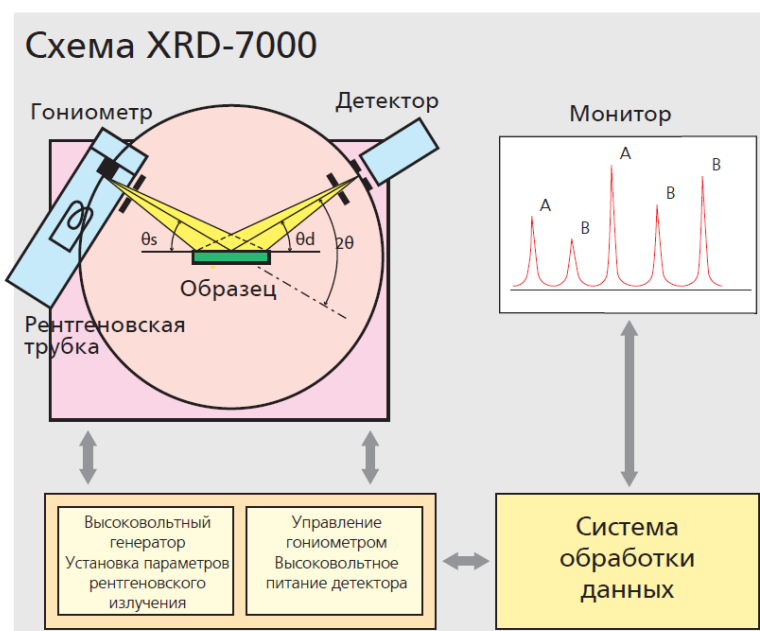


Рис. 4.5. Простейшая структурная схема работы рентгеновского дифрактометра

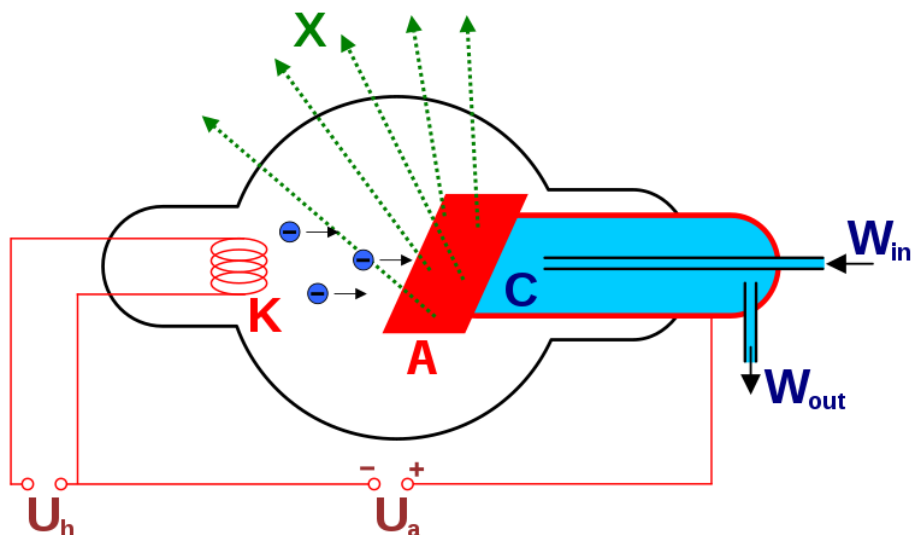


Рис. 4.6. Схема рентгеновской трубки:
 X – рентгеновские лучи; K – катод; A – анод; C – теплоотвод;
 U_h – напряжение накала катода; U_a – ускоряющее напряжение;
 W_{in} – впуск водяного охлаждения; W_{out} – выпуск водяного охлаждения

В процессе торможения лишь около 1 % кинетической энергии электрона идёт на рентгеновское излучение, 99 % энергии превращается в тепло. Чтобы предотвратить перегрев анода, в мощных рентгеновских трубках применяют водное или масляное охлаждение и вращающийся анод. Рентгеновские трубки работают в режиме насыщения (почти все испущенные электроны достигают анода), поэтому ток через трубку почти не зависит от приложенного напряжения. Для регулировки тока через трубку управляют количеством испускаемых электронов, т. е. изменяют напряжение накала. Типичные значения анодного напряжения в медицинских трубках для рентгенографии – 60...80 кВ, тока – десятки мА, таким образом импульсная мощность составляет несколько кВт.

На рис. 4.7 приведена оптическая схема работы рентгеновского дифрактометра, функционирующего в режиме использования геометрии на отражение (по Брэггу–Брентано). Помимо упомянутых таких элементов, как рентгеновская трубка, детектор рентгеновского излучения, в схеме содержатся дополнительные устройства, позволяющие производить фокусировку лучей их монохроматизацию. Исходные рентгеновские лучи трубки возникают при сильном ускорении заряженных частиц (тормозное излучение), либо при высокоэнергетических переходах в электронных оболочках атомов или молекул (характеристическое излучение). В итоге часть спектра, где отчетливо просматривается широкий максимум с меньшей интенсивностью, соответствующий отражениям широкого набора волн с меньшими длинами, называется *сплошным спектром*. Участвующие в формировании сплошного спектра волны назы-

ваются белым излучением (по аналогии с белым цветом, содержащим различные волны). Два следующие за широким максимумом пика ($K\alpha$, $K\beta$) являются *характеристической частью спектра*. Таким образом, особенность генерируемого рентгеновского излучения в том, что оно включает в себя широкий спектр длин волн (рис. 4.8). Однако гораздо удобнее работать с рентгеновскими дифрактограммами, полученными с помощью монохроматического излучения. Для выделения такого рода излучения применяются монохроматоры и рентгеновские фильтры, представляющие собой материалы, способные ослаблять интенсивность β -волн. Их поглощение характеризуют линейным (μ) или массовым (μ^*) коэффициентами поглощения. Для уменьшения расходимости пучка используют различные оптические щели.

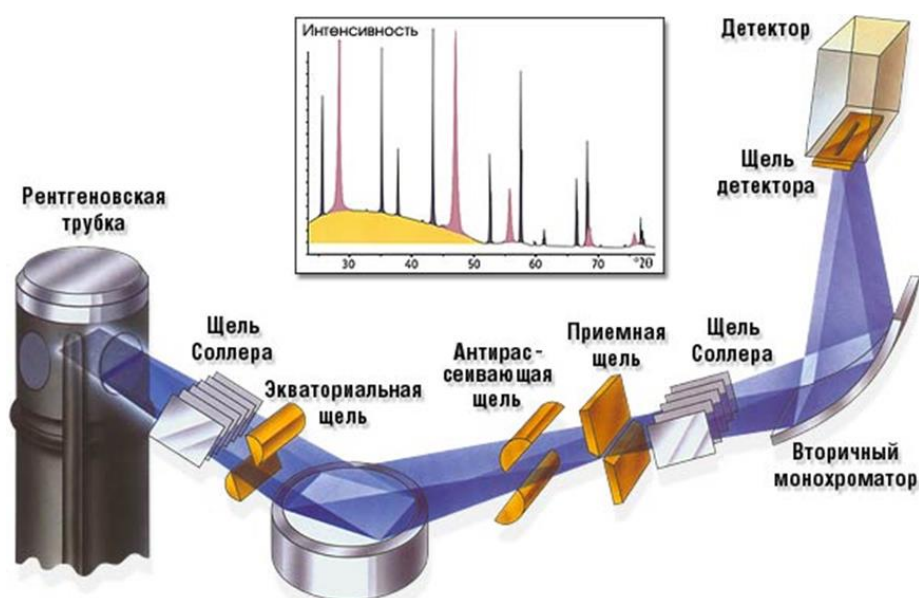


Рис. 4.7. Геометрия съемки на отражение (по Брэггу–Брентано)

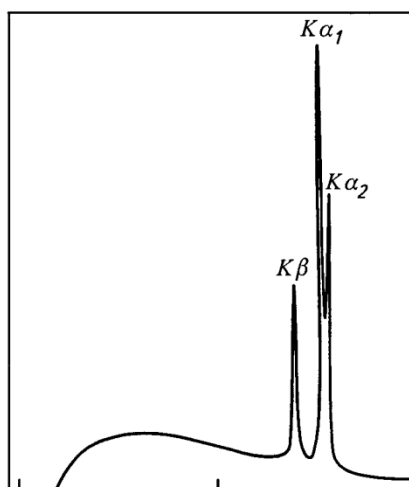


Рис. 4.8. Спектр $I(\lambda)$ луча, выходящего из рентгеновской трубки

Чаще всего рентгеновская съемка осуществляется по геометрии Брэгга–Брентано (рис. 4.9). В закрепленный держатель устанавливается кювета с порошкообразным либо объемным образцом. Важнейшим требованием к образцу является обеспечение плоскопараллельности верхней поверхности образца. С помощью гониометра происходит синхронным поворотом рентгеновской трубки и детектора. Таким образом, происходит последовательное прохождение углом θ некоторого предварительно заданного диапазона. Однако на практике используется не угол θ трубки и датчика, а их сумма 2θ . Итогом рентгеновской съемки является получение массива данных $2\theta-I$, где I – это интенсивность дифрагированного излучения (обычно единицы измерения не указывают; фактически это с. р. s. – counts per second). На рис. 4.10 изображен пример полученной рентгеновской дифрактограммы и формат экспериментально получаемого массива числовых данных.

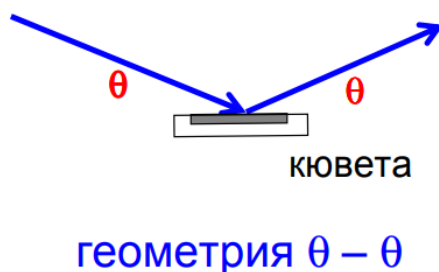


Рис. 4.9. Рентгеновская съемка по геометрии Брэгга–Брентано

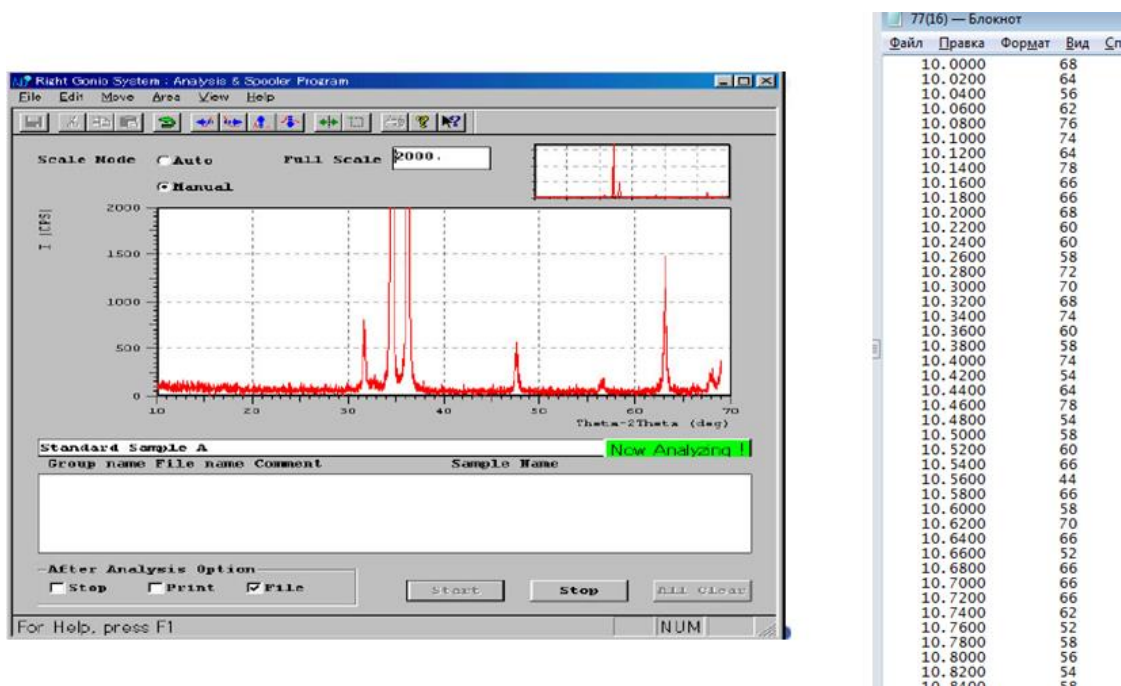


Рис. 4.10. Рентгеновская дифрактограмма и массив получаемых числовых данных

Конкретные научные и технические задачи, решаемые методами рентгенодифракционного анализа:

- определение параметров элементарной ячейки, типа решетки и пространственной группы (по погасаниям рефлексов);
- качественный и количественный фазовый анализ, исследование фазовых переходов и химических реакций;
- определение средних размеров кристаллов, зерен в образце или распределение их по размерам;
- изучение внутренних напряжений (по профилю и сдвигу линий);
- изучение текстур (характера преимущественной ориентации);
- структурный анализ (распределение атомов в элементарной ячейке).

Пробоподготовка образца для съемки в рентгеновском дифрактометре осуществляется следующим образом:

- 1) используется плоский препарат: порошок, нанесенный на поверхность специальной кюветы, либо срез массивного агрегата. Толщина препарата (=кюветы) определяется светосилой прибора;
- 2) необходимо произвести выравнивание поверхности образца (нарушения приводят к расширению и смещению рентгеновских максимумов, искажению интенсивностей и их последовательности);
- 3) кювета вставляется в приставку (держатель);
- 4) задается режим съемки в специальной программе на компьютере.

Порядок проведения аналитической работы с рентгеновскими дифрактограммами. Качественный рентгенофазовый анализ

Под *качественным рентгенофазовым анализом* понимается идентификация кристаллических фаз в составе продукта, их типа решетки и пространственной группы. *Количественный рентгенофазовый (рентгеноструктурный) анализ*, напротив, включает более точные данные о составе и структуре продукта:

- определение содержания кристаллических фаз в продукте;
- определение параметров элементарной ячейки;
- определение средних размеров кристаллов;
- изучение внутренних напряжений.

На основании качественного и количественного рентгеноструктурного анализа можно сделать выводы о фазовых переходах и химических реакциях в ходе процесса синтеза, а также о возможных свойствах материала и его строения.

Для идентификации кристаллических фаз, присутствующих в материале, применяют базы данных эталонов, когда-либо эксперимен-

тально или теоретически полученных. Одной из крупнейших и наиболее широко используемых баз данных является International Centre for Diffraction Data (ICDD). Она представляет собой банк данных в формате PDF (Powder Diffraction File) (рис. 4.11). Имеется более 50 000 экспериментальных порошковых дифрактограмм и ~300 000 расчетных дифрактограмм по всем классам соединений. Кроме того, существуют программы поиска и фазового анализа с применением этой базы данных.

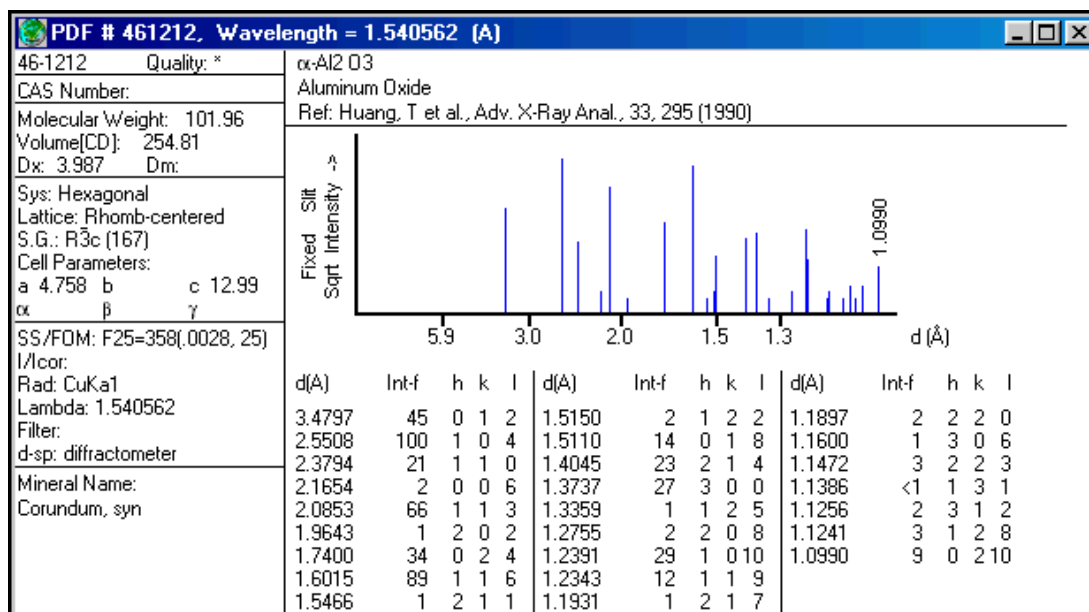


Рис. 4.11. Пример карточки файла PDF

Карточки PDF-базы данных ICDD (обновляемые по мере проведения более прецизионных съемок) содержат информацию о химическом составе вещества, размерах и симметрии элементарной ячейки кристалла, условиях съемки и получения вещества, некоторых его физических свойствах (оптических, температурах фазовых переходов и т. д.), степени достоверности данных («*» – высокая, «i» – средняя, «O» – низкая, «C» – расчетные данные) и положении дифракционных максимумов в координатах $d - I$ [межплоскостное расстояние (d) – интенсивность (I) в процентах от максимальной], а также соответствующих значениях h, k, l . Обязательными (присутствующими во всех карточках) являются название, химический состав, указатель достоверности и положения максимумов в координатах $d - I$.

Качественный анализ как идентификацию кристаллических фаз в составе продукта, их типа решетки и пространственной группы возможно производить в программе *Search-Match* (рис. 4.12). Рабочее окно представлено на рис. 4.13.



Рис. 4.12. Программа Search-Match

Ниже приведен порядок работы с программой Search-Match:

1. Установить и запустить программу Search-Match (рис. 4.13).

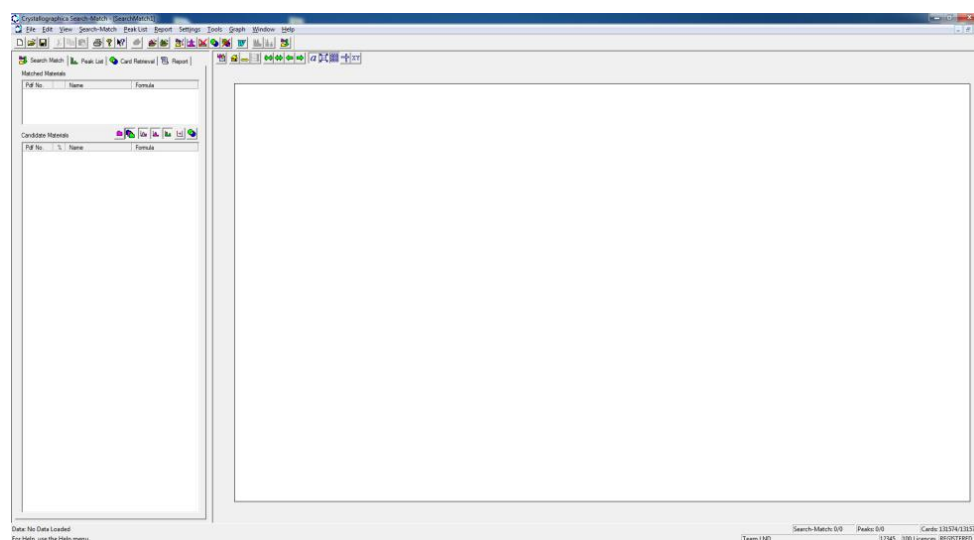


Рис. 4.13. Рабочее окно программы Search-Match

2. Загрузить файл рентгеновской дифрактограммы в формате .x_u (рис. 4.14, 4.15).

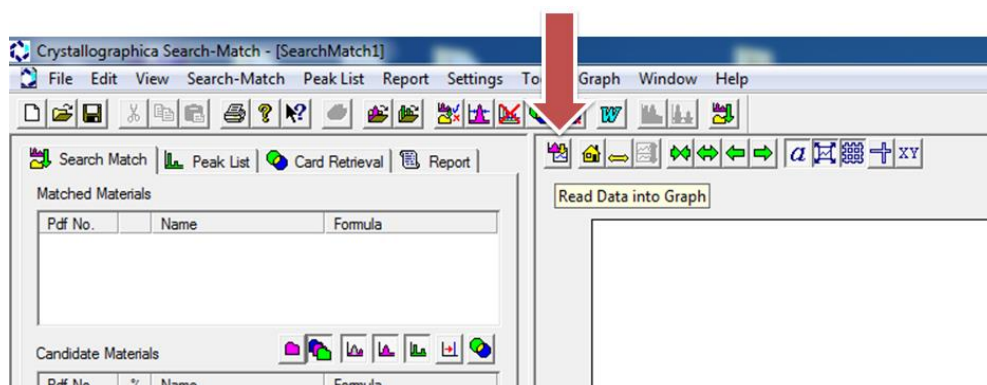


Рис. 4.14. Загрузка файла дифрактограммы в программу Search-Match

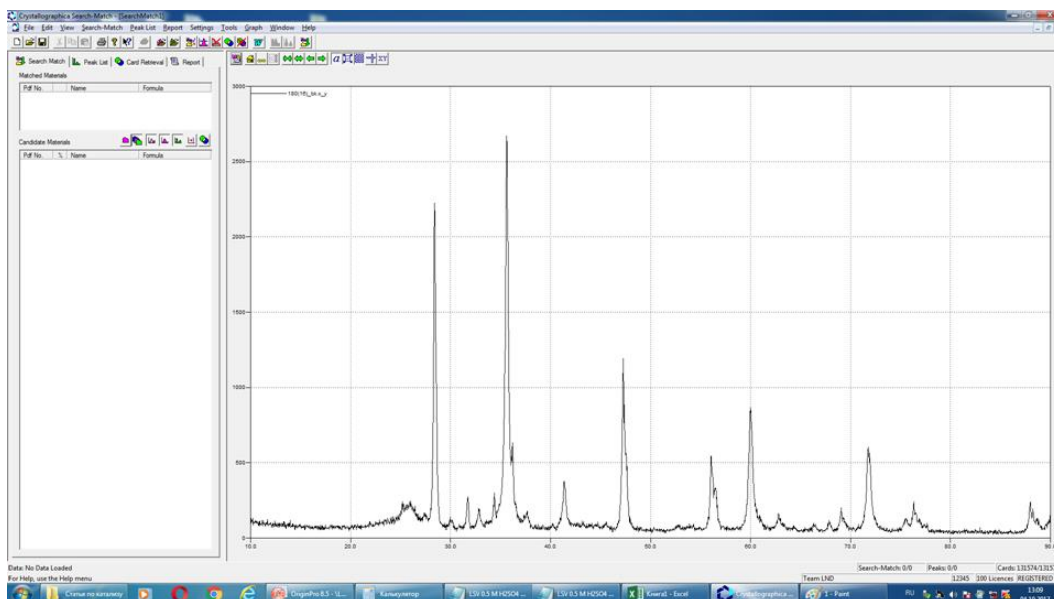


Рис. 4.15. Рабочее окно программы Search-Match с загруженной дифрактограммой

3. Произвести ручной поиск возможных кристаллических фаз с помощью инструмента Restrictions (рис. 4.16). Откроется виртуальная таблица Менделеева с возможностью выбора кристаллических фаз с обязательным включением тех или иных химических элементов (рис. 4.17). Можно включить ограничение только выбранными элементами (Only selected elements), а также есть возможность включения в поиск соединений всех указанных элементов (All selected elements). В итоге получится картина, приведенная на рис. 4.18.

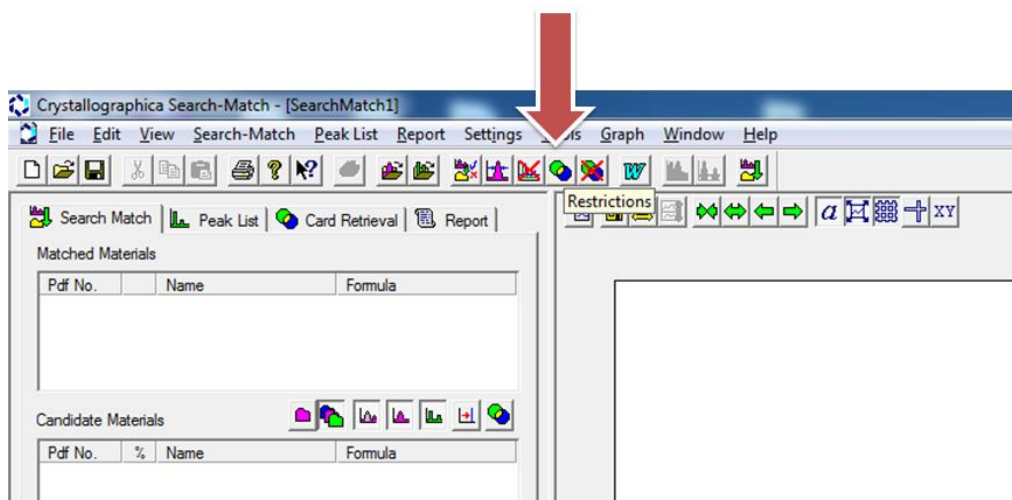


Рис. 4.16. Использование инструмента Restrictions

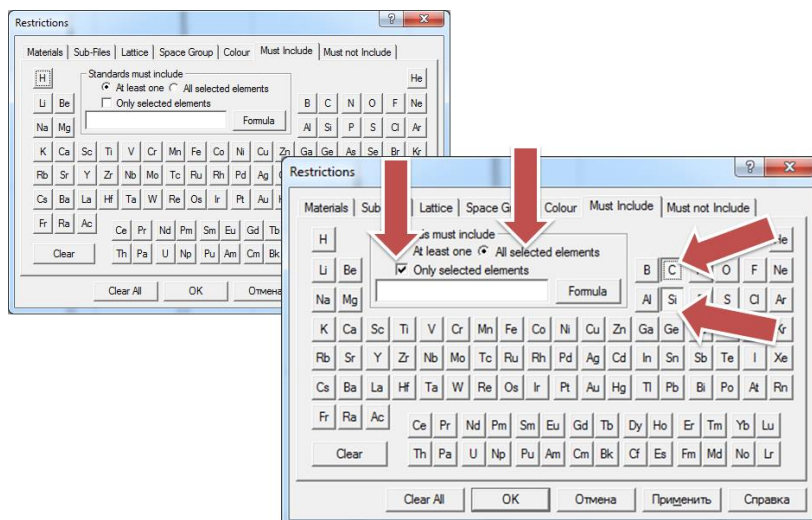


Рис. 4.17. Окно инструмента Restrictions

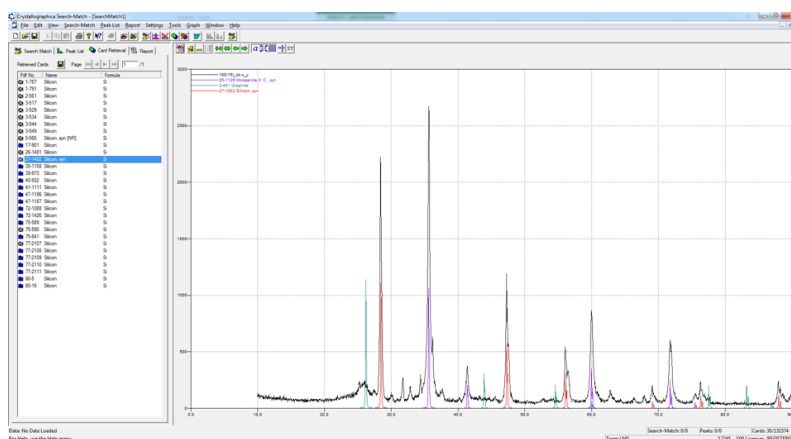


Рис. 4.18. Исходная дифрактограмма с загруженными эталонными дифрактограммами

4. При возникновении проблем с ручным поиском воспользоваться автоматическим поиском – режим Search-Match (рис. 4.19, 4.20).

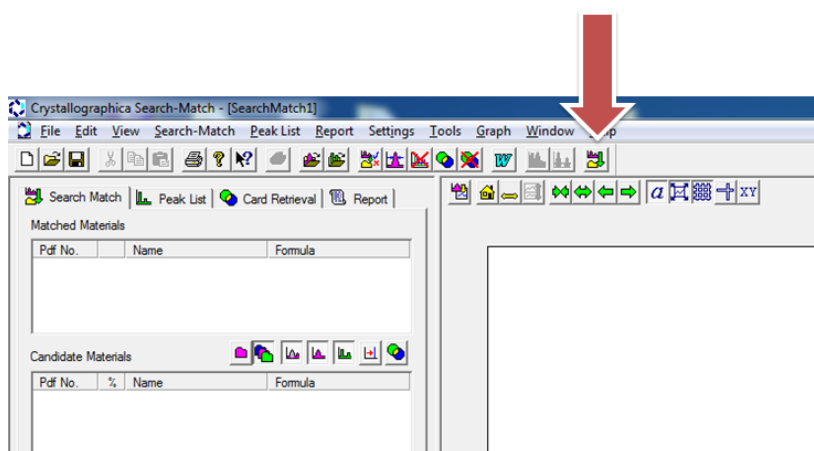


Рис. 4.19. Включение режима Search-Match

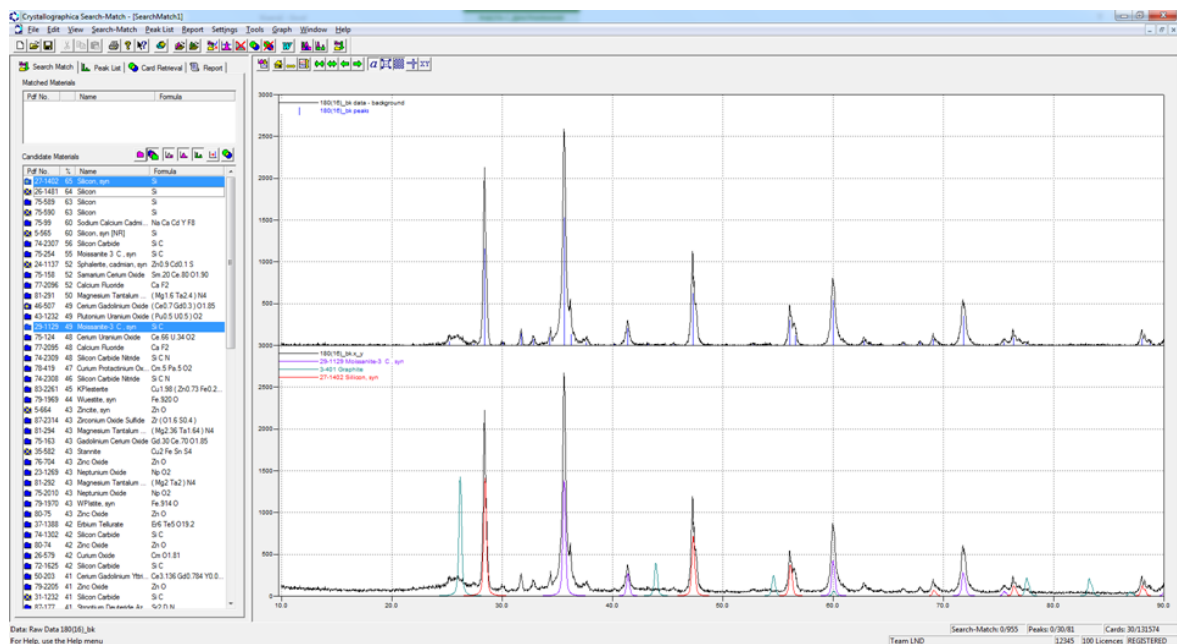


Рис. 4.20. Режим Search-Match

5. С характеристиками конкретной входящей в состав материала кристаллической фазы можно ознакомиться, открыв карточку (рис. 4.21, 4.22).

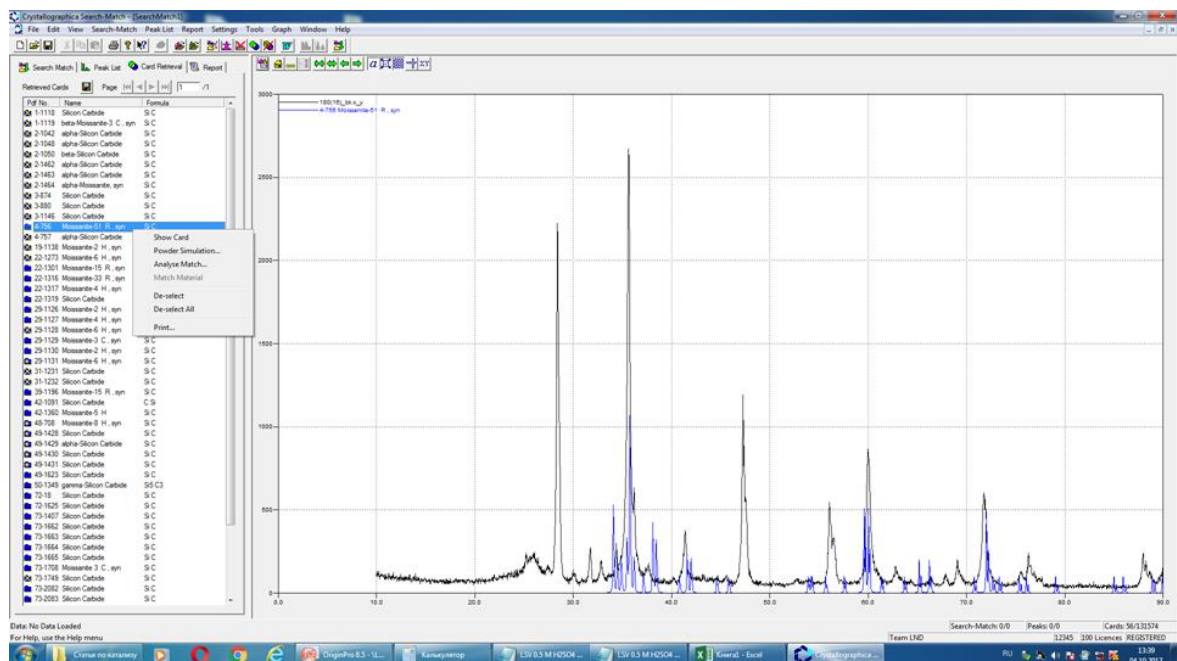


Рис. 4.21. Выбор карточки

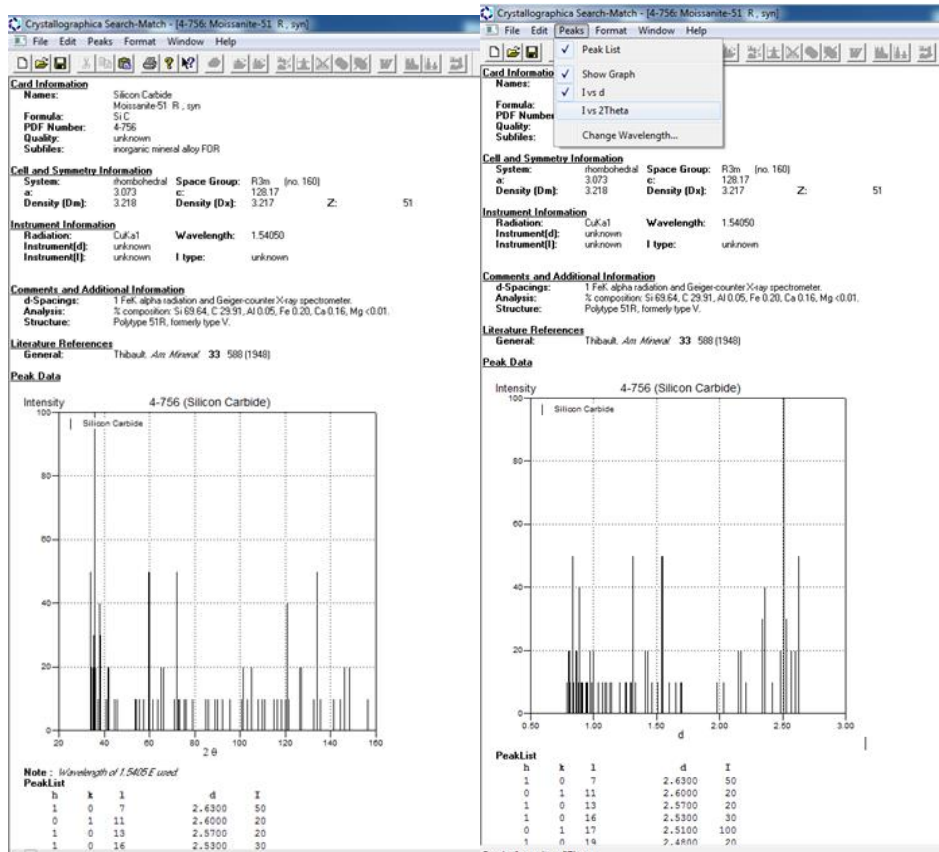


Рис. 4.22. Пример карточки PDF в Search-Match

6. Сохранить отчет о работе в Search-Match в формате Word (рис. 4.23).

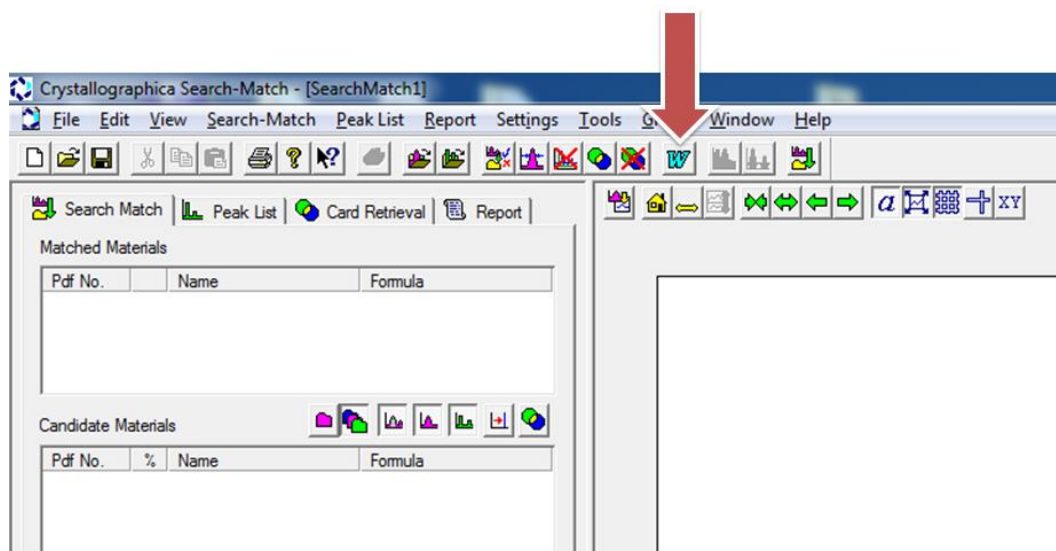


Рис. 4.23. Сохранение отчета о работе в Search-Match

Порядок проведения количественного рентгеноструктурного анализа

Количественный рентгеноструктурный анализ основан на анализе таких характеристик дифрактограмм, как положение линий (максимумов интенсивности) на оси 2θ (град/рад), величина интенсивности (о. е. или с. р. с., обычно учитывается относительное, а не абсолютное значение, поэтому допускается безразмерное использование), ширина профилей/линий рентгеновских максимумов (рад).

Положение линий определяется:

- параметрами элементарной ячейки;
- симметрией решётки;
- положением образца относительно плоскости держателя.

Интенсивность линий определяется:

- положением и типом атомов в элементарной ячейке;
- содержанием фазы в продукте;
- индивидуальным характером взаимодействия конкретного образца с рентгеновским излучением (коэффициентом поглощения элементов).

Ширина линий:

- размерами зерен;
- дефектностью структуры.

Существует несколько методов количественного рентгеноструктурного анализа, среди которых, как один из наиболее универсальных и широко используемых, сегодня выделяется метод Ритвельда (Rietveld refinement), разработанный в 1967 г. Он осуществляет полнопрофильный анализ, включающий в себя оптимизацию по нескольким десяткам параметров функции, заданной несколькими тысячами точек. Метод Ритвельда основан на уточнении параметров элементарной ячейки и производится методом наименьших квадратов после индирования всех линий на дифрактограмме, относящихся к рассматриваемой фазе, т. е. после проведения качественного рентгенофазового анализа. Изначально в силу комплексности расчета мог быть реализован только на больших ЭВМ, что резко ограничивало применимость данного подхода, однако с прогрессом вычислительной техники сейчас даже относительно слабые машины выполняют необходимые вычисления за вполне приемлемое время (несколько минут и менее).

Основная задача при реализации метода Ритвельда состоит в минимизации остаточной функции WSS, фактически равной квадрату разности интенсивностей экспериментальной I^{exp} и расчетной I^{calc} дифрактограмм с коэффициентом приведения w_i , с использованием алгоритма

нелинейных наименьших квадратов и, таким образом, уточнения кристаллической структуры соединения (параметры ячейки, положения атомов и коэффициенты Дебая–Валлера – Debye–Waller):

$$WSS = \sum_i w_i (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2, w_i = \frac{1}{I_i^{\text{exp}}}.$$

Метод Ритвельда предполагает не только расчет содержания и параметров структур различных кристаллических фаз, но и оценку корректности и достоверности проведенного расчета. Для этого используют R -факторы (факторы сходимости, невязки). Общая формула для расчета R -факторов выглядит следующим образом (F – значения экспериментальной и вычисленной функций соответственно):

$$R = \frac{\sum \left(\left| F_{hkl}^{\text{выч}} \right| - \left| F_{hkl}^{\text{эксп}} \right| \right)}{\sum \left| F_{hkl}^{\text{эксп}} \right|}.$$

Таким образом, R -фактор показывает, как уточняемая модель структуры кристалла согласуется с массивом дифракционных данных. Существуют некоторые оценочные величины R -факторов, показывающие, что количественный анализ проведен корректно: $R < 0,10$ – расчет проведен корректно, $R < 0,05$ – структуры считаются надежно установленными.

Всего существует четыре R -фактора: R_F – R -structure factor; R_B – R -Bragg-factor; R_p – R -pattern factor; R_{wp} – R -weighted pattern factor. Кроме того, существует ожидаемое значение R -факторов: R_{exp} – R -expected factor. Относительные величины одного из первых четырех R -факторов и ожидаемого значения R_{exp} позволяют произвести итоговую оценку анализа с помощью значения добротности расчета χ^2 (хи-квадрат). Обычно используется следующая формула:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right)^2.$$

Считается, что значение добротности должно быть близким к 1, однако при этом совершенно не допускается расчет, где χ^2 имеет значение, меньшее 1.

Для осуществления количественного рентгеноструктурного анализа по методу Ритвельда используется ряд программных платных и бесплатных продуктов: GSAS, FullProf, BGMN и др. В настоящей работе расчет будет производиться в бесплатной полупрофессиональной программе PowderCell for Windows (PCW 2.4).

Последовательность количественного расчета в PCW:

1. Открыть программу PCW из папки (расширение приложения). Откроется рабочее окно, изображенное на рис. 4.24.

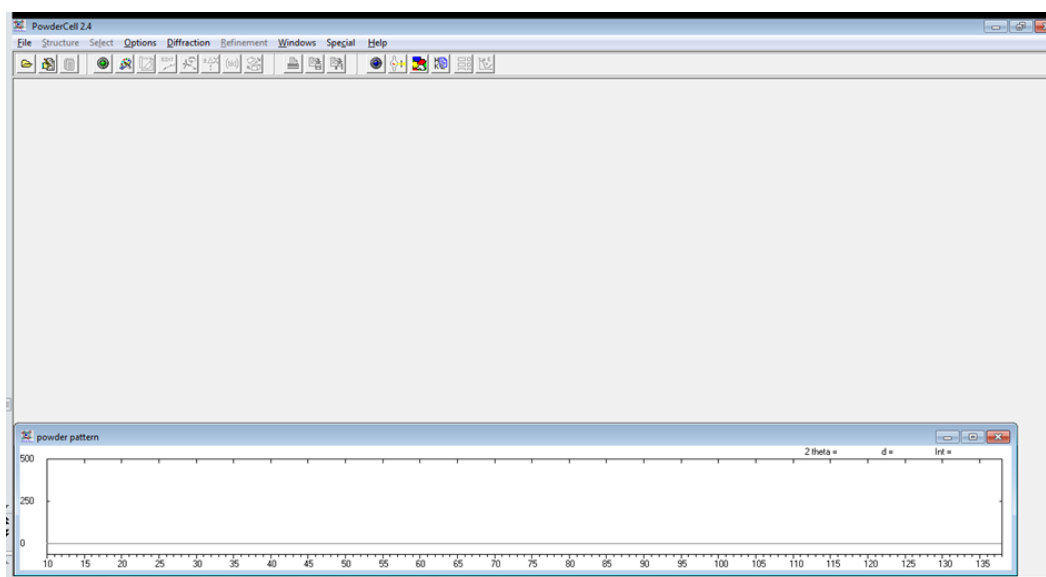


Рис. 4.24. Рабочее окно программы PowderCell

2. Загрузить файл экспериментально полученной рентгеновской дифрактограммы (расширение `.x_y`): вкладка Diffraction → Load powder pattern (рис. 4.25). Желательно предварительно загрузить файл дифрактограммы в папку X_Y для удобства дальнейшей работы. Загруженная дифрактограмма отобразится в рабочей области.

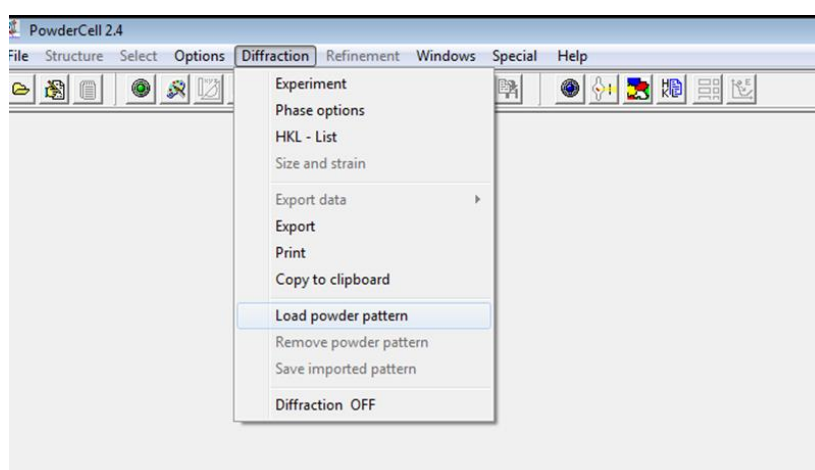


Рис. 4.25. Загрузка дифрактограммы

3. После загрузки дифрактограммы необходимо поменять материал анода и, если необходимо, остальные параметры съемки. Для этого необходимо нажать кнопку Experimental parameter на панели инстру-

ментов (рис. 4.26). После этого выбрать Cu (медь) в области Radiation (рис. 4.27). Кроме того, здесь указана величина длины волны рентгеновского излучения с использованием конкретного материала анода (для меди $\lambda \approx 1,54 \text{ \AA} = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ м}$). В процессе изменения параметров и загрузки эталонных кристаллических фаз возможно возникновение ошибок отображения, поэтому рекомендуется периодически загружать ту же дифрактограмму (по п. 2).

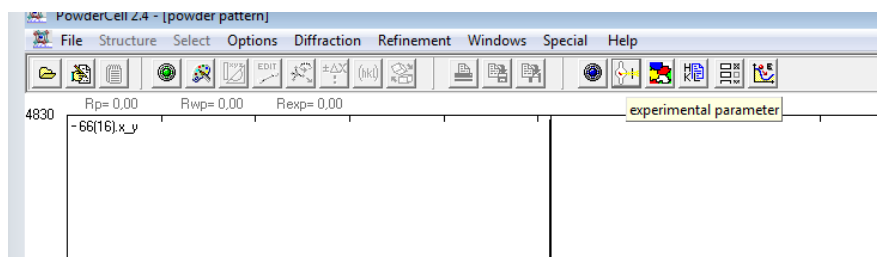


Рис. 4.26. Изменение экспериментальных параметров

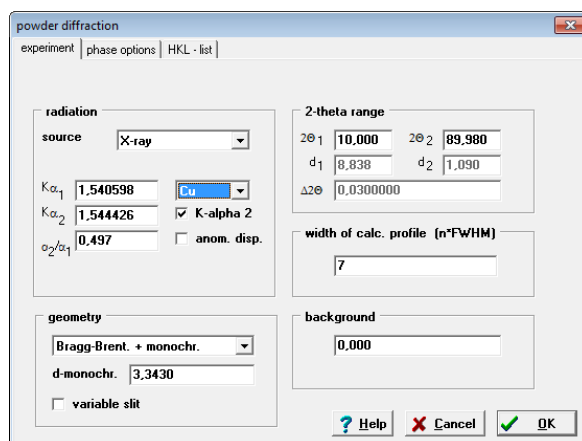


Рис. 4.27. Окно экспериментальных параметров

4. Необходимо загрузить эталонные дифрактограммы (модели) кристаллических фаз, входящих в состав исследуемого материала. Эти кристаллические фазы были найдены на предшествующем этапе в процессе качественного рентгенофазового анализа. Для загрузки моделей необходимо открыть вкладку File → Load (рис. 4.28) и найти папку Cell (рис. 4.29). В данной папке необходимо найти файлы по наименованию соединений кристаллических фаз. Следует обратить внимание на то, что наименования кристаллических фаз, найденных в базе данных программы Search-Match и приведенных в папке Cell программы PowderCell, может отличаться, поэтому при загрузке каждой кристаллической фазы в PowderCell необходимо контролировать ее соответствие или близость к структурам Search-Match. Таким образом, загружаются все необходимые для расчета файлы с расширением *.cel* кристаллические фазы, по-

крывающие все или большинство рентгеновских максимумов на экспериментальной дифрактограмме (рис. 4.30).

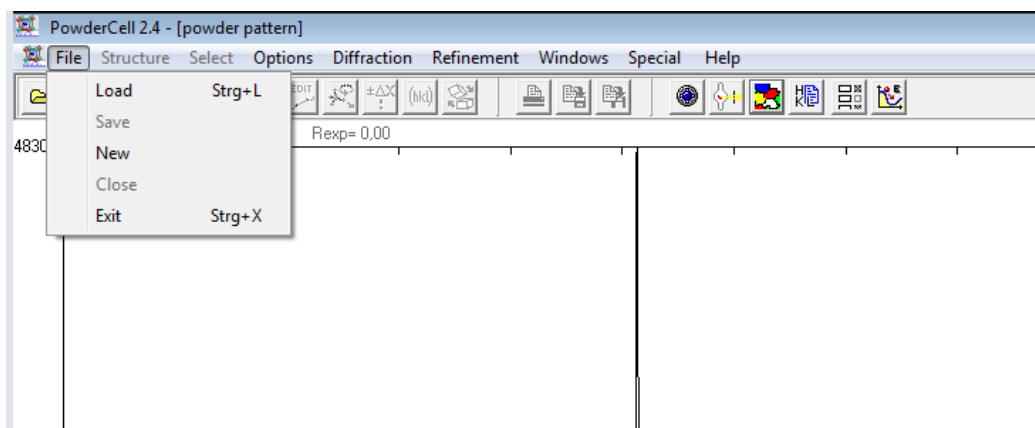


Рис. 4.28. Загрузка моделей кристаллических фаз

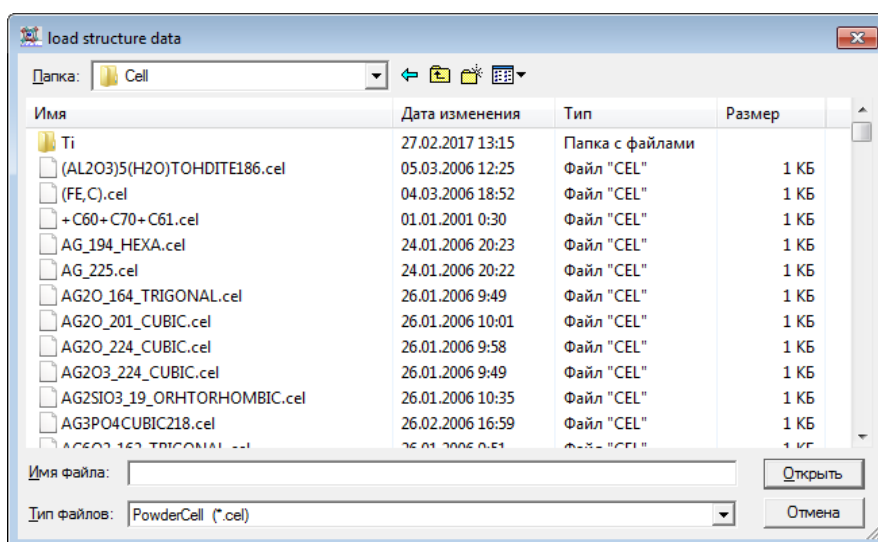


Рис. 4.29. Папка для выбора моделей кристаллических фаз

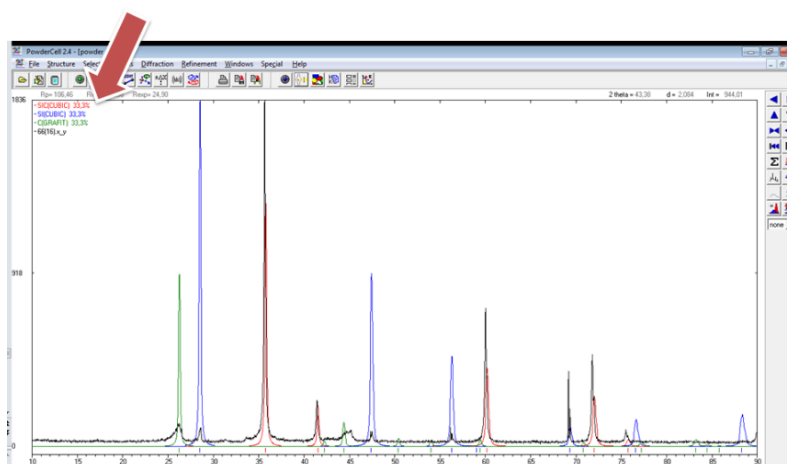


Рис. 4.30. Состояние рабочего окна до начала расчета

5. При необходимости опционально возможно изменить некоторые параметры математического описания рентгеновских максимумов в процессе расчета. Для этого нажать кнопку Phase options на панели инструментов (рис. 4.31). Возможно изменить параметры математического описания параметра *FWHM* – полной ширины на уровне половинной амплитуды (англ. – *full width at half maximum*). Для этого берутся более точные параметры $U = 0,025$, $V = 0,035$, $W = -0,005$ (рис. 4.32). Далее нажать Apply to all (применить ко всем фазам) и ОК. После этого положение дифрактограммы несколько изменится.

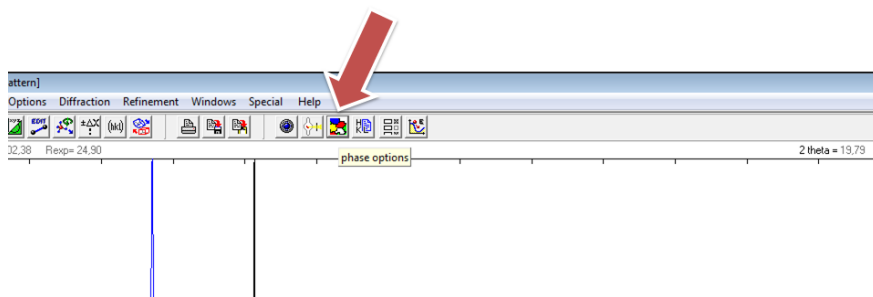


Рис. 4.31. Инструмент Phase options

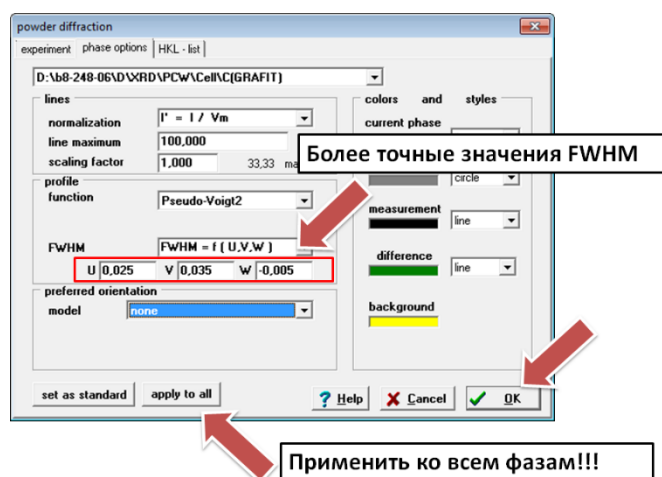


Рис. 4.32. Изменение параметров описания параметра *FWHM*

6. После загрузки экспериментальной рентгеновской дифрактограммы, эталонных кристаллических фаз и изменения опций расчета необходимо запустить процесс расчета. Для этого нажать кнопку Start refinement на панели инструментов (рис. 4.33). Программа проведет первую итерацию расчета. Затем необходимо повторить расчет еще раз. Для визуального сравнения расчетной и экспериментальной дифрактограмм нужно нажать кнопку Show sum на правой панели (рис. 4.33). Появится серая кривая с точками, представляющая собой расчетную дифрактограмму (рис. 4.34). Кроме того, возможно оценить визуальную

разницу между расчетной и экспериментальной дифрактограммами, для чего нажать кнопку Show difference на правой панели (рис. 4.33). Под основным рядом дифрактограмм и моделей фаз появится зеленая кривая разности (рис. 4.34). В целом расчетная и экспериментальная дифрактограммы должны быть близки друг к другу, а кривая разности близка к 0. По крайней мере, расчетная кривая должна описывать все рентгеновские максимумы экспериментальной дифрактограммы.

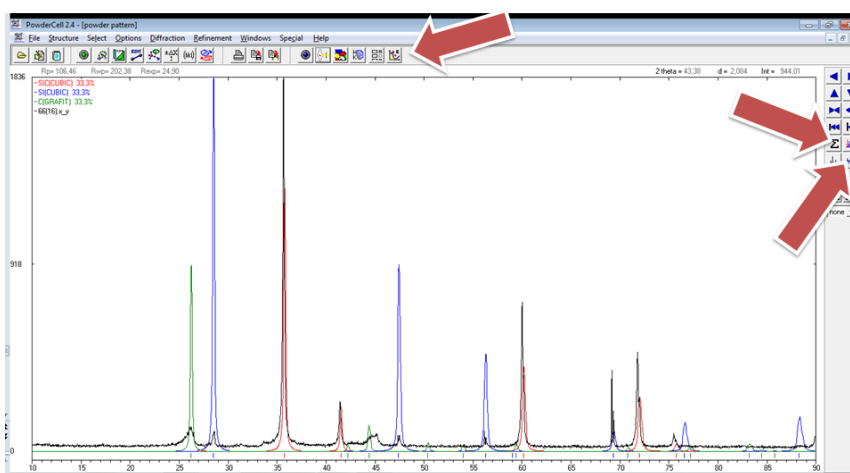


Рис. 4.33. Проведение расчета

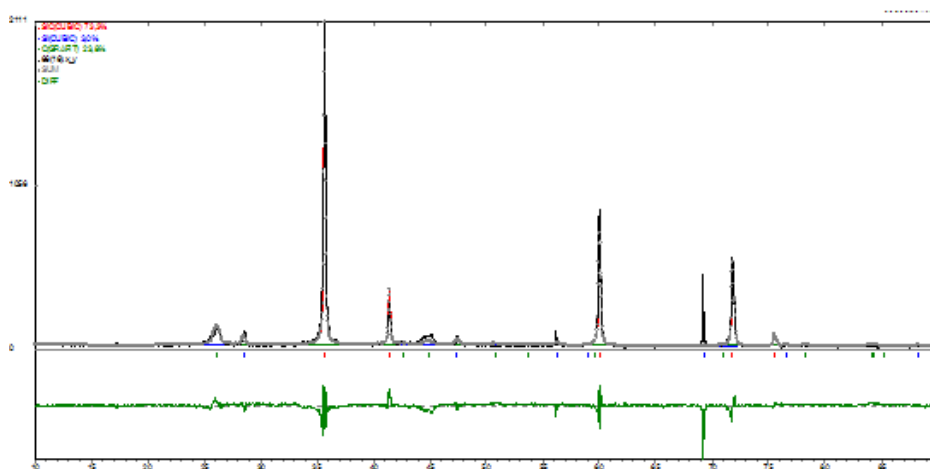


Рис. 4.34. Расчетная дифрактограмма и кривая разности

7. Провести количественную оценку корректности расчета (рис. 4.35). Для этого найти значения R -факторов слева (в %). Приемлемыми в настоящем учебном расчете считать R -факторы со значениями меньше 25 % и величину добротности, больше или равную 1. Ниже расположены содержания кристаллических фаз в процентах. Необходимо сохранить рабочие окна программы без кривой разности и с кривой разности с помощью кнопки Copy current window to clipboard на панели ин-

струментов. Результаты расчета частично можно сохранить в текстовом виде. Для этого открыть вкладку Refinement → Results → Results (рис. 4.36). В полученном окне выделить текст и скопировать его в буфер обмена, а затем сохранить в любом текстовом редакторе.

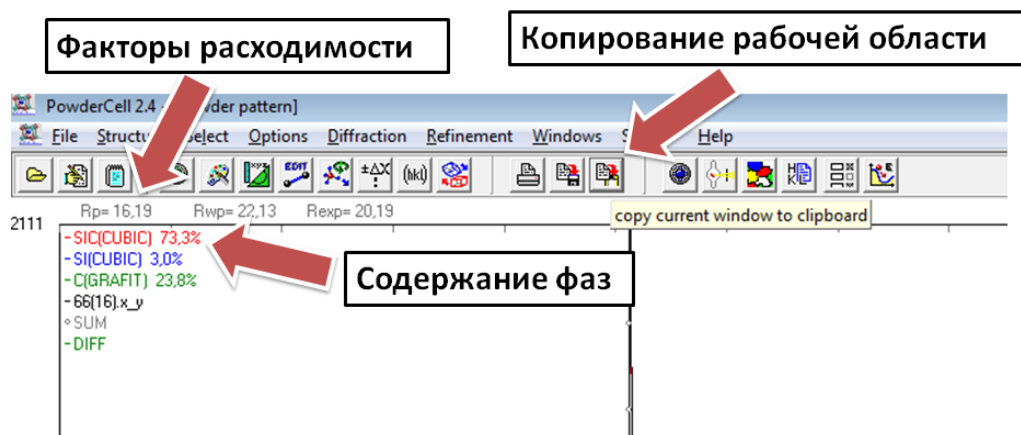


Рис. 4.35. Оценка корректности анализа и результаты

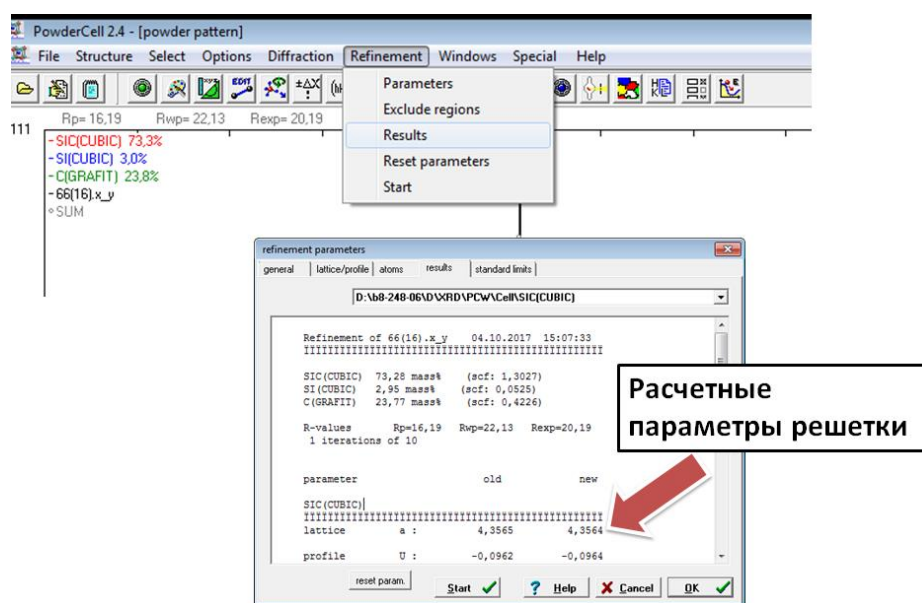


Рис. 4.36. Результаты расчета

8. Определить значения областей когерентного рассеяния и микро-напряжения в программе PCW (рис. 4.37). Для этого открыть вкладку Diffraction на панели инструментов → Size and Strain. Появится окно (рис. 4.38). Величина size/nm в первом ряду значений (all reflections) является средним значением ОКР по выбранной кристаллической фазе. Следующая величина strain показывает микронапряжения $\Delta d/d$. Необходимо сохранить окна для каждой из фаз (alt + PrntScr).

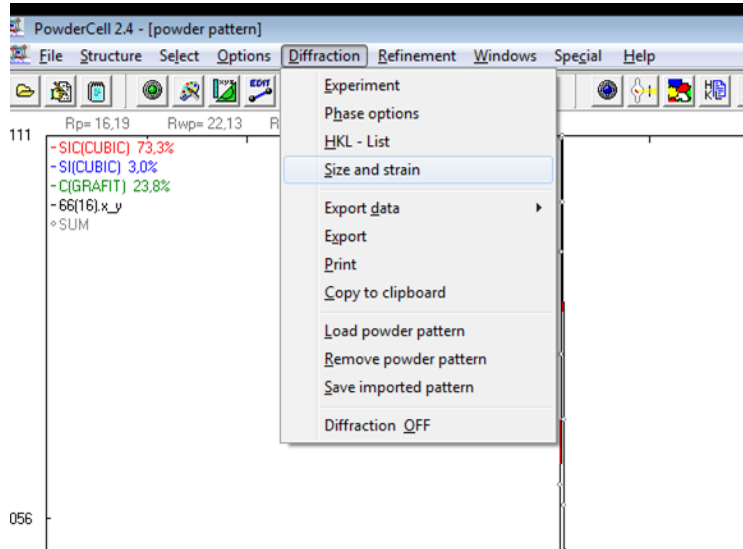


Рис. 4.37. Определение ОКР и микронапряжений

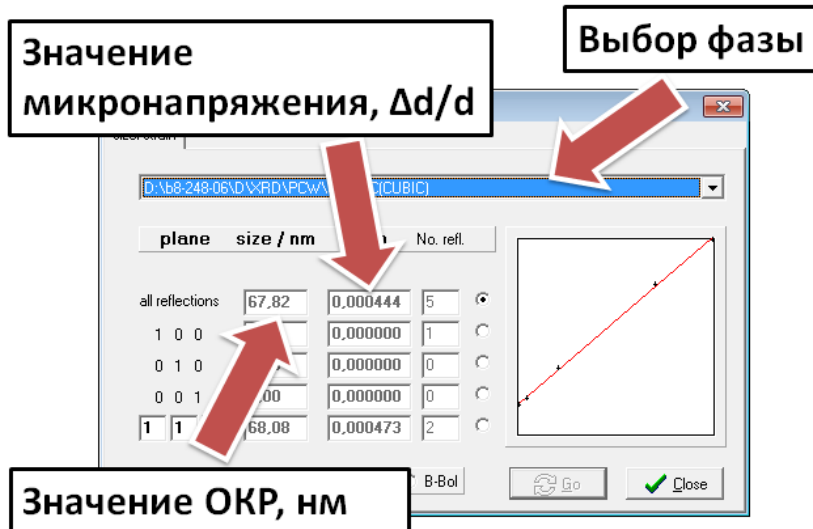


Рис. 4.38. Определение ОКР и микронапряжений

Кроме того, возможно независимое определение ОКР по формуле Дебая–Шерера:

$$d = \frac{0,9\lambda}{b \cos \theta},$$

где λ – длина монохроматической волны; b – ширина пика на половине высоты линии; θ – угол дифракции; d – размер ОКР. Для этой формулы используются данные из файла, генерируемого в программной обеспечении дифрактометра (Basic Process) с расширением *.xps* (файл виртуальной печати). В файле имеется таблица со списком. Там же содержатся все необходимые значения для расчета ОКР (рис. 4.39), в том числе b (*FWHM*) и θ (в табл., однако, 2θ). Значение длины волны λ характерно

для конкретного материала анода (для меди $\lambda \approx 1,54 \text{ \AA} = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ м}$). Обратите внимание, что значение b вносится в формулу Дебая–Шерера в радианах, а не в градусах, которые указаны в табл. Basic Process. ОКР необходимо определить по максимальным рефлексам каждой кристаллической фазы.

```

*** Basic Data Process ***

Group      : TPU
Data       : 01_03_01

# Strongest 3 peaks
no. peak  2Theta      d      I/I1  FWHM      Intensity  Integrated Int
no.      (deg)      (A)      I/I1  (deg)      (Counts)  (Counts)
  1     10     40.2276    2.23999  100    0.17690    3629    23622
  2      7     35.6047    2.51951   59    0.17490    2149    13902
  3     11     48.2650    1.88407   58    0.17920    2116    14434

# Peak Data List
peak      2Theta      d      I/I1  FWHM      Intensity  Integrated Int
no.      (deg)      (A)      I/I1  (deg)      (Counts)  (Counts)
  1     25.4951    3.49096    4     0.60000    130     3026
  2     25.9444    3.43151   10    0.56460    366     4834
  3     26.1840    3.40065    8     0.00000    303      0
  4     26.4536    3.36660    5     0.27540    195     3615
  5     31.4712    2.84035   26    0.17660    934     6164
  6     34.4106    2.60416    5     0.29790    170     1686
  7     35.6047    2.51951   59    0.17490    2149    13902
  8     37.9613    2.36834    6     0.19980    220     1675
  9     39.4804    2.28064   22    0.24220    810     7326
 10     40.2276    2.23999  100    0.17690    3629    23622
 11     48.2650    1.88407   58    0.17920    2116    14434
 12     52.2104    1.75060    4     0.23140    130     1218
 13     58.2220    1.58334   19    0.17410    695     4638
 14     63.9893    1.45383   15    0.17800    532     3757
 15     65.7441    1.41922    4     0.17570    157     1107
 16     69.6393    1.34905    5     0.22490    180     1669
 17     73.1305    1.29302   52    0.19510   1872    13120
 18     73.4386    1.28835    4     0.12120    163     1645
 19     75.4576    1.25882    8     0.18940    276     2918
 20     77.0823    1.23628   14    0.17950    523     3899
 21     84.0404    1.15074   12    0.18840    452     3411
 22     86.9654    1.11940   13    0.18400    465     3574

```

Рис. 4.39. Файл Basic Process

9. Если расчет неудовлетворительный по визуальной оценке или по R -факторам, то возможно провести уточнение (дотягивание) по конкретным кристаллическим фазам. Для этого открыть вкладку Special → Decomposition + refinement (рис. 4.40). Данная подпрограмма позволяет менять параметры дотягивания. Выбрав необходимую фазу, возможно произвести уточнение не более 2 раз по каждой фазе. Во время дотягивания необходимо обращать внимание на значения R -факторов, которые требуется привести к корректным величинам. В противном случае существует вероятность ухода расчета в «разнос» и полной некорректности полученных результатов. В итоге определение корректности расчета включает: 1) наибольшее соответствие расчетной кривой экспериментальной дифрактограмме (визуальный метод); 2) проверку корректности R -факторов сходимости (аналитический метод).

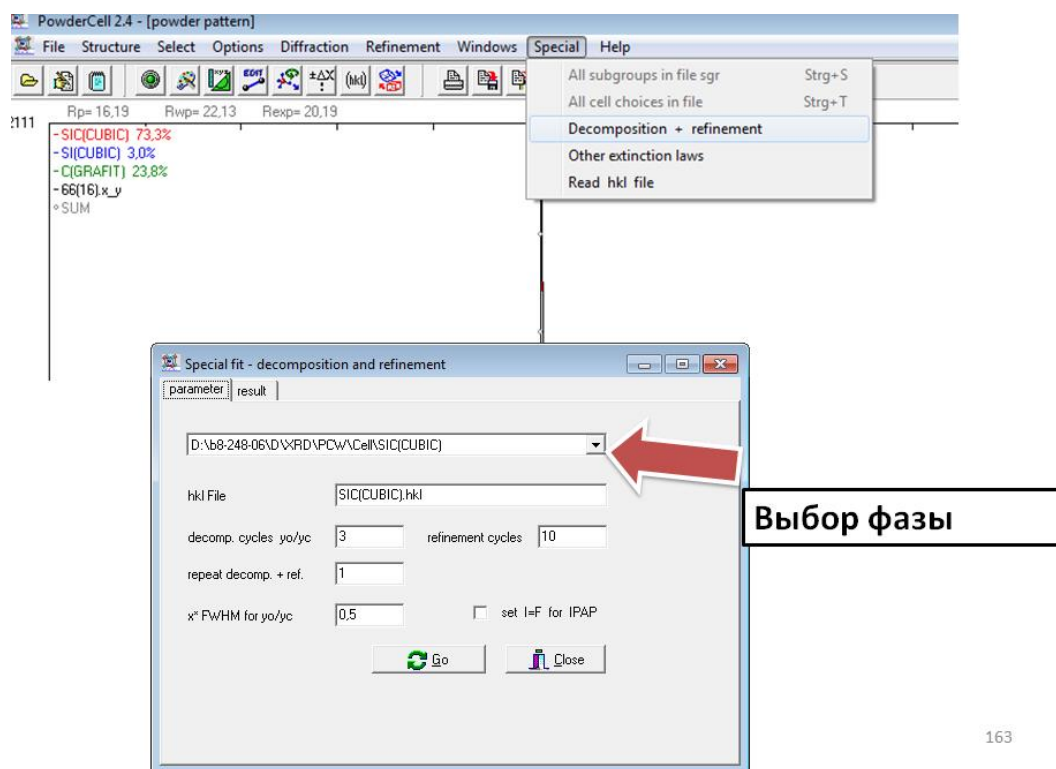


Рис. 4.40. Дополнительное уточнение расчета

Совокупность оценок корректности для профессиональных задач выглядит следующим образом:

- 1) величина R_{wp} составляет 2...10 % для хороших результатов, ее типичные значения – 10...20 %;
- 2) на практике допустимы различия до 20 % между R_{exp} и R_p ;
- 3) если в ходе расчета R_{wp} уменьшается, то уточнение в итоге будет успешным. В конце уточнения он не должен сильно меняться, а это означает, что минимум достигнут;
- 4) чтобы оценить добротность соответствия s , необходимо сравнить конечные значения R_{wp} (the weighted profile R -factor – взвешенно профильный R -фактор) с ожидаемым значением ошибки (the expected value of the error – R_{exp});
- 5) $R_{wp} < 0,1$ соответствуют приемлемому уточнению со средней составной фазой. Для сложной фазы (моноклинной и триклинной) значение $< 0,15$ является хорошим. Для высокосимметричного соединения (кубического) с несколькими пиками значение $< 0,08$ становится приемлемым;
- 6) χ^2 никогда не должен опускаться ниже 1 или, что то же самое, наименьшее R_{wp} должно быть меньше R_{exp} .

4.2. Исследование структуры перспективных электротехнических материалов с помощью метода сканирующей электронной микроскопии

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, SEM) используется для изучения топографии поверхности, структуры и фазового состава материалов.

В SEM изображение анализируемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным лучом электронов. Такой луч часто называют электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5...1000 нм. При взаимодействии электронов с поверхностью исследуемого материала протекает ряд сложных процессов, приводящих к появлению излучений различной природы (рис. 4.41). Эти излучения можно регистрировать с применением различных детекторов. Создаваемые сигналы после их регистрации детекторами усиливают, а затем используют для модуляции яркости изображения. Таким образом, каждой точке на поверхности образца ставится в соответствие точка на мониторе компьютера. Яркость изображения точки пропорциональна интенсивности сигнала от соответствующей точки на изучаемой поверхности.

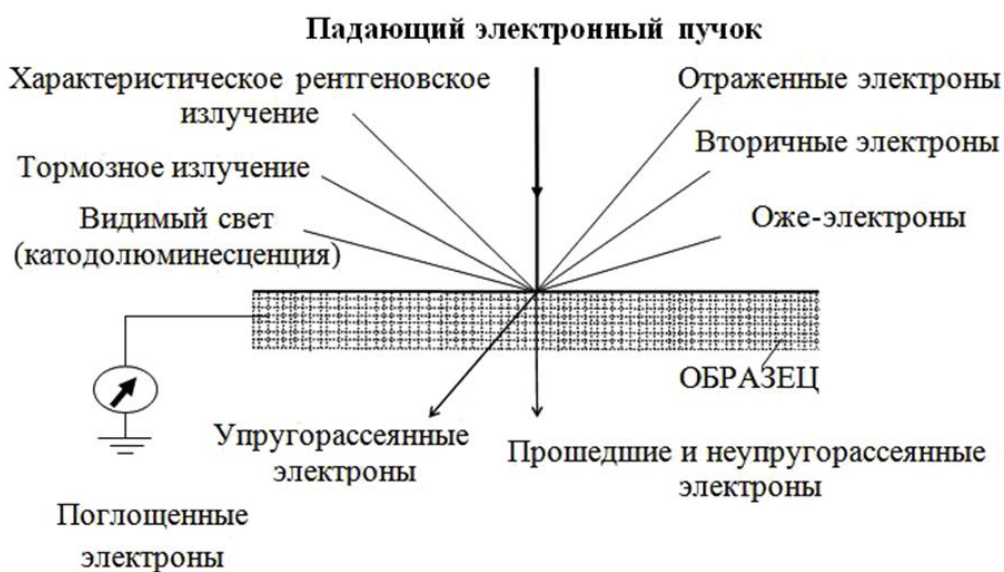


Рис. 4.41. Эффекты, возникающие при взаимодействии электронного луча с веществом

Недостатком метода SEM является возможность исследования только проводящих материалов. При облучении диэлектрического образца электронным пучком его поверхность заряжается отрицательно. Накопившийся заряд начинает отталкивать первичные электроны, и ток

первичных электронов, проникающих в образец, со временем спадает. Для исследования изоляторов на их поверхность обычно напыляют тонкую пленку электропроводящего вещества.

Электроны пучка, попадая в объект, взаимодействуют с атомами и электронами образца и претерпевают рассеяние. Это рассеяние бывает двух типов:

- упругое, когда энергия электрона фактически не меняется, но направление его движения может существенно измениться;
- неупругое, когда его энергия уменьшается за счет передачи ее части атомам и электронам объекта, а направление движения меняется незначительно.

Упругоотраженные первичные электроны обладают теми же энергиями, что и падающие на поверхность тела первичные электроны. Благодаря этому не представляет принципиальных трудностей выделить из общего потока вторичных электронов группу упругоотраженных первичных.

Сложнее – разделение истинно вторичных и неупругоотраженных первичных электронов, т. к. и те и другие имеют непрерывный энергетический спектр. Обычно несколько условно отождествляют вторичные электроны, обладающие энергиями, меньшими 50 эВ, с истинно вторичными, а вторичные электроны, имеющие энергии больше 50 эВ, – с отраженными. При таком отождествлении пренебрегают быстрыми истинно вторичными и медленными неупругоотраженными. Указанное деление имеет смысл при не очень малых энергиях первичных электронов (>100...200 эВ).

За исключением отражения электронов все прочие явления, возникающие при взаимодействии пучка электронов с твердой мишенью, вызываются неупругим рассеянием. Если неупругое рассеяние происходит из-за взаимодействия с ядрами атомов, то проникающие в материал электроны теряют энергию в кулоновском поле ядра и генерируют тормозное или непрерывное рентгеновское излучение.

Если имеет место неупругое соударение между слабосвязанными внешними электронами атома и электронами падающего пучка, то электроны пучка теряют энергию, а слабосвязанные внешние электроны эмитируются. Эти электроны обычно имеют энергию меньше или равную 50 эВ и называются вторичными электронами. Если вторичные электроны возникают вблизи поверхности и их энергия больше энергии поверхностного барьера (2...6 эВ), то существует большая вероятность того, что вторичные электроны покинут поверхность.

Однако вторичные электроны сильно поглощаются, и если они возникают гораздо глубже, чем 100 Å от поверхности образца, то веро-

ятность их выхода из образца становится чрезвычайно малой. Если вторичные электроны рекомбинируют с дырками, которые создаются в некоторых материалах в процессе рассеяния электронов, то возникают фотоны с длиной волны, лежащей в видимой и инфракрасной областях спектра. Эту видимую люминесценцию можно часто наблюдать в растровом электронном микроскопе с помощью оптического микроскопа при исследовании диэлектриков. При всех этих неупругих соударениях процесс сопровождается потерей части или всей энергии у падающих электронов.

В результате неупругих соударений могут возникнуть многочисленные ионизационные процессы. Так, например, в результате неупругих соударений возникает характеристическое рентгеновское излучение. Если потери энергии первичного электронного пучка эквивалентны энергиям связи оболочек K , L или M – EK , EL или EM , то испускается электрон и генерируется характеристическое рентгеновское излучение. Иногда следом за испусканием электрона процесс деионизации может вызывать испускание другого электрона, называемого оже-электроном, без эмиссии рентгеновского кванта.

На рис. 4.42 представлена используемая модель микроскопа.



Рис. 4.42. Микроскоп Hitachi TM3000

Микроскопия применяется для оценки размеров и формы частиц дисперсных систем (в общем случае – элементов дисперсной фазы), имеет первостепенное значение, поскольку именно эти параметры определяют многие свойства, а следовательно, и области использования данных систем.

Многие свойства дисперсных систем зависят от степени диспергированности вещества дисперсной фазы, а также характером распределения частиц по размерам. Разнообразие методов дисперсионного анализа связано с тем, что для каждого из них существуют ограничения по областям размеров частиц. Среди методов, позволяющих оценивать дисперсность порошков (метод Брунауэра–Эммета–Теллера, метод Клячко–Гурвича, эпифаниометрия, микроскопия, седиментационный анализ, сканирование движущихся частиц, электронный пробоотборник низкого давления, счетчик Культера и др.), с 1970-х гг. выделяется метод лазерной дифракции. Он получил широкое распространение и становится приоритетным стандартным методом определения дисперсности частиц во многих отраслях промышленности. При этом главным преимуществом в поставленных вопросах является возможность изучения свойств нано- и микрочастиц в жидких средах в режиме онлайн.

Порошок – совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых тел (частиц или их агрегатов) с небольшими размерами во всех трех измерениях. В порошковой металлургии условно приняты следующие градации дисперсности:

- 0,001...0,1 мкм (нанопорошки);
- 0,1...10 мкм (тонкодисперсные порошки);
- 10...200 мкм (среднедисперсные порошки);
- 200...1000 мкм (грубодисперсные порошки).

Это деление представляется полезным для практических целей.

Для количественной оценки влияния размерности материалов на те или иные свойства оперируют понятием «дисперсность». В традиционной порошковой металлургии под дисперсностью понимают степень измельчения материала. Для нанопорошков дисперсность понимается аналогично и принято характеризовать ее одним из перечисленных ниже способов, при этом выбор зависит от процесса, для описания или расчета которого требуется знать величину дисперсности. Строгое определение дисперсности: $D = a^{-1}$. Эта мера дисперсности, хотя и очень проста, но применяется редко как вследствие ее ненаглядности, так и потому, что в большинстве вычислений используется размер a .

Линейный размер частицы (объекта) показывает дисперсность материала, а количество характеристических размеров для наноматериала показывает его размерность: одномерные (размерность обозначается $1D$), двумерные ($2D$) и трехмерные ($3D$) (рис. 4.43). Для оценки размерности определяющим является размер по той оси, где он минимальный. Также бывают нульмерные объекты – точки, не имеющие размера, симметрия $D0$ (кватновые точки, флуоресцентные точки).

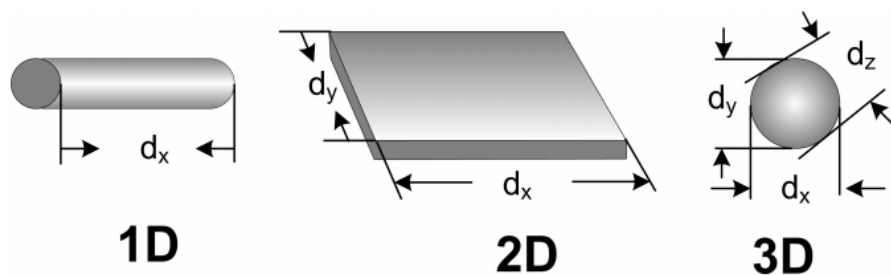


Рис. 4.43. Размерная характеристика материала:
 1D – нанотрубки, нановолокна, нанонити; 2D – нанопленки (нанопокрyтия);
 3D – нанопорошки (наночастицы)

Кривая (гистограмма) распределения частиц по размерам показывает, какого размера и сколько частиц содержится в полидисперсном образце. В таком случае говорят о количественном распределении частиц. В другом случае, говоря о весовом или объемном распределении, можно кривую распределения построить по значениям массы, показывая какого размера и сколько % от общей массы (объема) составляют частицы. На рис. 4.44 представлена кривая объемного распределения частиц нанопорошка ZrO_2 , из которого ясно, что в данном нанопорошке ~11 % частиц/агломератов имеют размер 15...18 мкм. Кривые распределения бывают двух типов. В первом случае на гистограмме указывают процентное содержание частиц по фракциям, при этом охватывается весь диапазон размеров частиц порошка. Например, фракция 1...5 нм, фракция 6...10 нм, фракция 11...15 нм и т. д. Сумма содержания всех фракций должна быть равна 100 %.

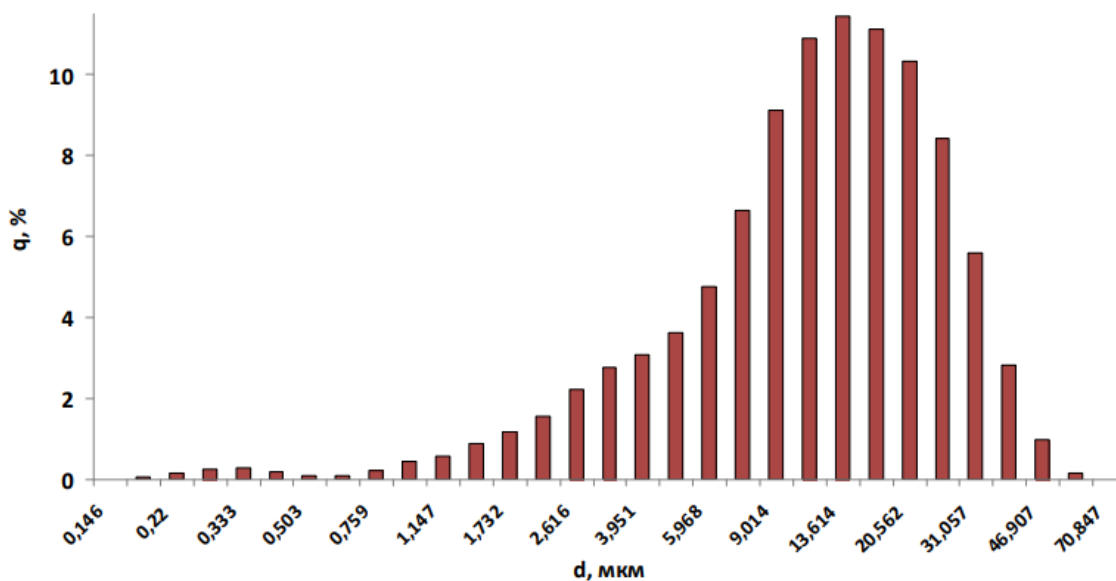


Рис. 4.44. Пример гистограммы распределения частиц по размерам

Во втором случае используются кривые плотности функций распределения, на которых по оси ординат откладывается функция, представляющая собой скорость изменения числа частиц каждого размера с изменением этого размера. В этом случае интеграл всей кривой дает общее число частиц. Если в функции применяется относительное число частиц (скорость изменения доли частиц фиксированного размера – от этого размера), то интеграл должен быть нормирован на 1 (или 100 %). Для перехода от кривой распределения к гистограмме нужно разбить кривую на участки по фракциям, взять определённый интеграл для каждой из них и отложить численные значения этих интегралов на гистограмме. Для обратного перехода нужно иметь достаточно подробную гистограмму. При этом нужно будет графически или аналитически продифференцировать гистограмму.

Средний размер частиц – величина, которая рассчитывается из экспериментальных данных различных методов. Такую характеристику дисперсности выбирают в силу того, что не существует метода, позволяющего получать моодисперсные порошки. При этом в зависимости от способа расчета (определения) среднего размера частиц вводят разные понятия для этого термина.

По кривой объемного распределения частиц по размерам вычисляют среднее значение частиц, пиковое значение (моду) и медиану. Центральную тенденцию данных можно рассматривать не только, как значение с нулевым суммарным отклонением (среднее арифметическое) или максимальную частоту (мода), но и как некоторую отметку (значение в совокупности), делящую ранжированные данные (отсортированные по возрастанию или убыванию) на две равные части. Половина исходных данных меньше этой отметки, а половина – больше. Это и есть медиана. Чаще всего моду можно грубо приравнять центру основной части гистограммы распределения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в пособии материал свидетельствует о том, что новые передовые материалы являются основой современной науки и техники, что также справедливо и для областей электроэнергетики и электротехники. Задачи поиска, исследования и применения новых электротехнических материалов важны в особенности из-за развития таких популярных направлений, как умные сети, малая, распределенная и возобновляемая энергетика. Новые вызовы в электроэнергетике обуславливают необходимость знакомства инженера-электротехника с базовыми представлениями физики твердого тела. Это обеспечит широкое применение для практических задач принципов, методов и операций, позволяющих определять качественно и количественно характеристики традиционных и потенциальных материалов, выявлять причины сбоев в работе оборудования, указывать пути оптимизации и модернизации технологического процесса.

Сегодня спектр материалов, используемых в электротехнике, чрезвычайно велик. Достигнуты ошеломляющие успехи в понимании связи микроструктуры – от расположения атомов в кристаллах и границ зерен до конечных электрических и магнитных свойств. Сегодня новые материалы продолжают идентифицироваться, и на основе их свойств разрабатываются новые устройства для работы в самых разнообразных отраслях техники. Разработка таких перспективных направления в материаловедении, как керамические и наноструктурные материалы, уже обогатила жизнь людей и обещает прогресс в будущем. Новые материалы будут продолжать активно входить в промышленность и повседневную жизнь людей, поэтому инженеру и исследователю, работающему в сфере электроэнергетики и электротехники, стоит быть в курсе современных разработок в области перспективных материалов.

Авторы надеются, что читатель сможет ознакомиться с тенденциями в современном, в том числе электротехническом, материаловедении. Обзор методов исследования структуры, состава и свойств материалов, перспективных керамических и наноструктурированных материалов, современных проводников и диэлектриков позволит сформулировать идеи по совершенствованию работы электротехнических устройств в части используемых материалов и применить их на практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Czichos H., Springer Handbook of Materials Measurement Methods / H. Czichos, T. Saito, L. Smith. – Leipzig : Springer, 2006. – 1215 p.
2. Behera A. Advanced Materials: An Introduction to Modern Materials Science / A. Behera. – Cham : Springer, 2022. – 762 p.
3. Carter B.C. Ceramic Materials: Science and Engineering / B.C. Carter, G.M. Norton. – New York : Springer, 2013. – 775 p.
4. Moulson A.J. Electroceramics / A.J. Moulson, J.M. Herbert. – London : Springer, 1990. – 129 p.
5. Koller A. Structure and Properties of Ceramics / A. Koller. – Amsterdam : Elsevier, 1994. – 474 p.
6. Behera A. Nanomaterial: fundamental principle and application / A. Behera, S.S. Mohapatra, D.K. Verma. – New Jersey : Apple Academic Press & CRC Press, 2019. – 343 p.
7. Sharma R.G. Superconductivity Basics and Applications to Magnets / R.G. Sharma. – Cham : Springer, 2021. – 631 p.
8. Nee A.Y.C. Handbook of Manufacturing Engineering and Technology / A.Y.C. Nee. – London : Springer, 2015. – 3500 p.
9. Высокотехнологичная наноструктурная керамика на основе диоксида циркония / А.О. Жигачев, Ю.И. Головин, А.В. Умрихин и др.; под ред. Ю.И. Головина. – Москва : Техносфера, 2020. – 370 с.
10. Каллистер У.Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры) / У.Д. Каллистер, Д.Дж. Ретвич. – Санкт-Петербург : НОТ, 2011. – 896 с.
11. Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / под ред. А.Б. Ярославцева. – Москва : Научный мир, 2014. – 456 с.
12. Раков Э.Г. Неорганические наноматериалы : учебное пособие / Э.Г. Раков. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 477 с.
12. Кульков С.Н. Наноматериалы: порошки и спеченные композиты: учебное пособие / С.Н. Кульков, С.П. Буякова. – Томск : Изд-во ТПУ, 2011. – 100 с.
13. Аникеенко В.М. Обмоточные провода : учебное пособие для вузов / В.М. Аникеенко, А.П. Леонов, А.В. Петров. – Томск : Изд-во ТПУ, 2010. – 190 с.

Учебное издание

НИКИТИН Дмитрий Сергеевич
ШАНЕНКОВ Иван Игоревич
ЛЕОНОВ Андрей Петрович

СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКЕ И ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ

Учебное пособие

Корректурa *Е.Л. Тен*
Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Подписано к печати 10.08.2022. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать CANON. Усл. печ. л. 8,20. Уч.-изд. л. 7,42.

Заказ xxx-22. Тираж 40 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ